

F 1430/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XXXIX NUMĂRUL 1 ANUL 1977,
IANUARIE — MARTIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenițescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Călin Sergiu* (secretar științific) Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București,
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA

Sumar



MATEMATICA

R. F. Constantin

Măsuri invariante pentru familii de varietăți în spațiul M_2 3

Tatiana Stănășilă

Nivelele extreme ale unor zgomete aleatoare 9

CHIMIE

Rodica Vilcu, Rodica Lazăr, Florica Irinei, Zoița Costea

Thermodynamic characterization of phase diagrams of some mixtures of compounds in the class of isoxasolines 13

Vasilica Croitoru, I. Ionescu

Utilizarea 3-hidroxi-2-metil, 4-naftochinonei ca indicator acido-bazic de culoare 23

Gr. Popa, Luminița Vlădescu

Metode rapide de separare a calciului și zincului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni 29

Elena Jercan

Determination of phosphorus and calcium in phosphates 33

INGINERIE CHIMICĂ

I. Teoreanu, Marcela Muntean, Maria Bucur

Formarea și stabilitatea $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ și a $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$ 39

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, V. Părășanu

Analiza prin spectrofotometrie în I.R. a produșilor ce rezultă în procesul de oxidare a izopropilbenzenului 43

Lya Blum Lazăr, Gh. Stan

Obținerea straturilor de oxid direct colorate prin oxidarea anodică a aliajelor de aluminiu. 49

Th. Bădescu, L. Papahagi, C. Debreczi-Popescu

Antielectrizarea superficială a hirtiei 55

L. Floru, Fl. Urseanu, C. Tărăbășanu-Mihăilă, Maria Dină

Contribuții la obținerea 5-nitro-2-aminoanisolului 63

I. Constantinescu, Cristina Hajdu, Irina Constantinescu

**Procedeu de tratare a apelor reziduale provenite de la instalațiile de flotație a mine-
reurilor** 69

Gh. C. Constantinescu

Über die technische Humifizierung von Einjahrpflanzen. 75

Margareta Tomescu

Differential and Integral Rate Equation in Multicomponent Polymerization. 81

D. Camboli, Carmen Ambruș, Nely Demian

Le dosage du Pd (II) en utilisant des amines au noyau pyridinique. 87

METALURGIE

Fl. Oprea, Rodica Roman

**Cercetări privind reducerea pierderilor de cupru în procesul de topire în cupto-
rul cu vatră** 89

N. Geru și colaboratori

**Cercetări privind neomogenitățile chimice și structurale ce apar în piesele for-
jate de secțiune mare, din oțeluri ferito-perlitice de tip crom-molibden-nichel** 97

P. Moldovan

Determinarea experimentală a proprietăților termodinamice a aliajelor lichide Pb-Bi 107

MATEMATICA

C.Z.: 513.73/.74

**MĂSURI INVARIANTE PENTRU FAMILII DE VARIETĂȚI
IN SPAȚIUL M_2^***

RADU F. CONSTANTIN

Această lucrare pune în evidență măsuri invariante în geometria integrală a spațiilor minkowskienne bidimensionale M_2 , precum și o serie de rezultate noi. Sunt considerate drept familii de varietăți în M_2 , mulțimi de drepte, mulțimi de puncte și perechi de puncte pentru care se definesc măsurile invariante la mișcările minkowskienne.

Se demonstrează teoreme cu privire la măsura mulțimii perechilor de puncte situate în domenii poligonale convexe.

Rezultatele obținute sint particularizate apoi în cazul unu spațiu euclidian.

În ([2]) H. Busemann, definește și studiază spațiile minkowskienne n -dimensionale M_n , punînd totodată și bazele unei geometrii integrale în aceste spații. O contribuție importantă în cazul $n = 2, 3$, este adusă de O. Biberstein ([1]) și D. Chakerian ([3]). În prima parte a acestui articol sint date pe scurt elemente de geometrie diferențială în spațiul M_2 necesare în cele ce urmează. Se consideră apoi drept familii de varietăți în M_2 , mulțimi de drepte, mulțimi de puncte și perechi de puncte pentru care se definesc măsuri invariante la mișcările minkowskienne. În raport cu aceste măsuri se stabilesc cîteva rezultate de geometrie integrală, care sint particularizate și pentru spațiul euclidian E_2 .

§ 1. Elemente de geometrie diferențială în M_2

Fie O originea spațiului euclidian E_2 .

Definiția 1.1. O curbă (U) , închisă, convexă, central simetrică în raport cu O , de clasă C^3 , fără puncte staționare și de arie π se va numi „indicatoare”.

Definiția 1.2. Numim normă minkowskiană pentru un vector arbitrar $\vec{x} \in E_2$ norma definită prin

$$(1.1) \quad \|\vec{x}\| = \frac{\|\vec{x}\|_e}{r}$$

unde $\|\vec{x}\|_e$ este norma euclidiană, iar r lungimea euclidiană a razei vectoare a curbei (U) în direcția dată de $\vec{x}$. Spațiul E_2 împreună cu norma (1.1) reprezintă spațiul M_2 . Reperele minkowskienne în M_2 vor fi acele repere afine în raport cu care aria indicatoarei (U) este π . Mișcările minkowskienne

* Manuscris predat redacției la data de 3 aprilie 1976

vor fi evident izometriile, adică translațiile și automorfismele centroafine unimodulare ale lui (U) . Vom nota cu $[\vec{x}, \vec{y}]$ determinantul construit cu coordonatele vectorilor $\vec{x}, \vec{y}$ raportați la un reper minkowskian. Indicatorul (U) o vom parametriza prin :

$$(1.2) \quad \vec{t} = \vec{t}(\varphi), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi$$

unde φ reprezintă dublul ariei de secțiune $(0, \vec{t}_0, \vec{t})$, cu t_0 fixat și se numește amplitudine.

Curba (T) , numită izoperimetrică în $M_2(1)$, va fi definită prin :

$$(1.3) \quad \vec{n} = \vec{n}(\varphi), \quad \vec{n}(\varphi) = \frac{d\vec{t}}{d\varphi}, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi$$

Fie $I \subset R$, un interval închis, iar $\vec{M} = \vec{M}(t)$, $t \in I$, ecuațiile parametrice ale unei curbe de clasă C^3 , din M_2 .

Definiția 1.3. Numim arc minkowskian pentru curba dată, parametrul s (unic pînă la o constantă aditivă) definit prin :

$$(1.4) \quad ds = \left\| \frac{d\vec{M}}{dt} \right\| dt$$

fiind singurul parametru ce orientează curba ca și parametrul t , satisfăcînd relația :

$$(1.5) \quad \left\| \frac{d\vec{M}}{ds} \right\| = 1$$

Vom presupune în continuare cunoscute ([1], [3],) pentru o curbă de clasă C^3 din M_2 reperul și ecuațiile lui Frenet. Să remarcăm faptul că pentru o curbă apar doi invarianti minkowskieni numiți respectiv curbura și anti-curbură. Pentru izoperimetrica (T) , curbura minkowskiană $\lambda(\varphi) > 0$ satisface :

$$(1.6) \quad \frac{d\vec{n}}{d\varphi} = -\lambda^{-1}(\varphi) \vec{t}(\varphi)$$

O curbă (C) , convexă, închisă, va fi dată prin ecuația ([1], [2])

$$(1.7) \quad \vec{x} = -H(\varphi) \vec{n} + \frac{dH}{d\varphi} \vec{t}$$

unde $H(\varphi) > 0$, de clasă C^2 , cu perioada 2π este numită funcție suport pentru (C) .

§2. Mulțimi de drepte Mulțimi de puncte și perechi de puncte

Fie G , o mulțime de drepte din M_2 . O dreaptă $g \in G$, paralelă cu direcția $\vec{t}(\varphi)$ va fi dată ([1]) cu ajutorul parametrilor minkowskieni (H, φ) , prin ecuațiile :

$$(2.1) \quad \vec{x} = -H\vec{n} + \rho\vec{t}, \quad \rho \in R$$

sau

$$(2.2) \quad [\vec{x}, \vec{t}] = H$$

Vom nota măsura mulțimii dreptelor G cu

$$(2.3) \quad \mu(G) = \int_{G^*} \lambda^{-1}(\varphi) |dH \wedge d\varphi|$$

unde G^* este mulțimea ce corespunde în spațiul parametrilor (H, φ) familiei de drepte G . În [3], D. Chakerian demonstrează unicitatea acestei măsuri, obținută de H. Busemann prin particularizarea măsurii mulțimii geodezicelor într-o suprafață Finsler. Măsura elementară

$$(2.4) \quad dg = d\mu(g) = \lambda^{-1}(\varphi) |dH \wedge d\varphi|$$

a mulțimii dreptelor satisface formula generalizată a lui Crofton ([3])

$$(2.5) \quad \int_{g \cap C \neq \emptyset} \sum_{i=1}^n f_i dg = 2 \int_C f(s) ds$$

unde $f(s)$ este o funcție reală, definită pe curba continuă și rectificabilă (C) , f — valoarea în al i -lea punct de intersecție a dreptei g cu (C) .

Fie acum $\{O, \vec{t}, \vec{n}\}$ un reper minkowskian în M_2 iar $P \in M_2$ un punct ale cărui coordonate față de acest reper le notăm cu (x, y) .

Definiția 2.1. Prin măsura unei mulțimi de puncte $\mathfrak{Q} \subset M_2$, vom înțelege măsura :

$$(2.6) \quad \mu(\mathfrak{Q}) = \int_{\mathfrak{Q}^*} |dx \wedge dy|$$

unde $\mathfrak{Q}^*$ este mulțimea corespunzătoare mulțimii $\mathfrak{Q}$ în spațiul parametrilor minkowskieni (x, y) .

Fie P_i ($i = 1, 2$) o pereche de puncte în M_2 de coordonate (x_i, y_i) față de un reper minkowskian.

Definiție. Prin măsura unei mulțimi de perechi de puncte $Q \subset M_2$ vom înțelege măsura

$$(2.7) \quad \nu(Q) = \int_{Q^*} |dx_1 \wedge dy_1 \wedge dx_2 \wedge dy_2|$$

unde Q^* este mulțimea ce corespunde mulțimii Q în spațiul parametrilor minkowskieni (x_i, y_i) , $i = 1, 2$.

Observație. Măsurile elementare pentru mulțimi de puncte respectiv perechi de puncte le vom nota prin :

$$(2.8) \quad d\mu = |dx \wedge dy| \quad \text{și}$$

$$(2.9) \quad d\nu = |dx_1 \wedge dy_1 \wedge dx_2 \wedge dy_2|,$$

ele reprezentând produse exterioare de forme diferențiale luate evident pe parcursul lucrării în valoare absolută.

Să mai remarcăm faptul că măsurile astfel definite sînt invariante la mișcările minkowskienne deoarece în geometria lui M_2 , ariile au un caracter invariant, reprezentînd măsura minkowskiană bidimensională.

Prin diferențiere și înmulțire exterioară a relațiilor (2.1) scrise pentru punctele $P_i (i = 1, 2)$ obținem pentru (2.9) :

$$(2.10) \quad d\nu = \lambda(\varphi) |\rho_2 - \rho_1| |d\rho_1 \wedge d\rho_2 \wedge dg|$$

Teorema 2.1. Fie $\mathfrak{N} \subset M_2$ mulțimea perechilor de puncte P_1, P_2 interioare unui triunghi cu vîrfurile $A_i (i = 1, 2, 3)$, cu proprietatea că dreapta P_1P_2 intersectează laturile A_1A_2 și A_1A_3 între vîrfuri. Dacă φ_1, φ_2 sînt amplitudinile vectorilor A_1A_2, A_1A_3 , atunci măsura $\nu(\mathfrak{N})$ este dată prin :

$$(2.11) \quad \nu(\mathfrak{N}) = \frac{\|\vec{A_1A_2}\|^2 \|\vec{A_1A_3}\|^2}{12} \cdot [\vec{t}(\varphi_1), \vec{t}(\varphi_2)]^2$$

Demonstrație. Din (2.10) pentru o poziție fixă a dreptei g determinată de punctele P_1P_2 obținem :

$$\int_{\mathfrak{N}} d\nu = \int_{g \cap \Delta \neq \emptyset} \lambda(\varphi) \left[\int_{\rho_1}^{\|\rho \cap \Delta\|} (\rho_2 - \rho_1) d\rho_2 + \int_0^{\rho_1} (\rho_1 - \rho_2) d\rho_2 \right] dg$$

sau,

$$(2.12) \quad \int_{\mathfrak{N}} d\nu = \frac{1}{3} \int_{g \cap \Delta \neq \emptyset} \lambda(\varphi) \|g \cap \Delta\|^3 dg,$$

unde $\|g \cap \Delta\|$ este lungimea minkowskiană a corzii determinată de dreapta g în triunghiul Δ determinat de $A_i (i=1, 2, 3)$.

Pentru măsura elementară dg , se găsește prin calcul :

$$(2.13) \quad dg = \frac{\lambda^{-1}(\varphi) s_1 s_2 [\vec{t}(\varphi), \vec{t}(\varphi)_2]^2}{\|g \cap \Delta\|^3} |ds_1 \wedge ds_2|$$

unde $s_i = \|A N_i\|$, N_i ($i=1, 2$) fiind punctele de intersecție ale drepte g cu laturile $A_1 A_2$, $A_1 A_3$. Știind că $0 \leq s_1 \leq \|A_1 A_2\|$, $0 \leq s_2 \leq \|A_1 A_3\|$, din (2.12) și (2.13) se obține (2.11).

Observație 2.1. Deoarece aria indicatoarei (U) este π , măsura minkowskiană bidimensională a unei mulțimi în M_2 coincide cu măsura Lebesgue, iar relația (2.11) se mai poate scrie sub forma (2.14)

$$(2.14) \quad v(\mathfrak{N}) = \frac{S^2}{3}$$

unde S este aria triunghiului Δ .

Teorema 2.2. Fie $\mathfrak{N}^* \subset M_2$ mulțimea perechilor de puncte interioare unui patrulater convex cu vîrfurile A_i ($i=1, 2, 3, 4$), cu proprietatea că dreapta determinată de ele intersectează două laturi opuse $\overrightarrow{A_1 A_4}$, $\overrightarrow{A_2 A_3}$ între vîrfuri. Dacă φ_1^* , φ_2^* reprezintă amplitudinile vectorilor $\overrightarrow{A_1 A_4}$, $\overrightarrow{A_2 A_3}$ atunci măsura $v(\mathfrak{N}^*)$ este dată de

$$(2.15) \quad v(\mathfrak{N}^*) = \frac{1}{12} (\|\overrightarrow{A_1 A_4}\|^2 + 2a\|\overrightarrow{A_1 A_4}\|) (\|\overrightarrow{A_2 A_3}\|^2 + 2b\|\overrightarrow{A_2 A_3}\|) [\vec{t}(\varphi_1^*), \vec{t}(\varphi_2^*)]^2$$

unde $a = \|\overrightarrow{A^* A_1}\|$, $b = \|\overrightarrow{A^* A_2}\|$, A^* fiind punctul de intersecție al laturilor $A_1 A_4$, $A_2 A_3$.

Demonstrație. Folosind teorema precedentă pentru punctele A^* , A_3 , A_4 și relațiile (2.12) scrise pentru acest caz, obținem (2.15).

Observația 2.2. Dacă patrulaterul are laturile opuse $A_1 A_4$, $A_2 A_3$ paralele, atunci deducem că :

$$(2.16) \quad v(\mathfrak{N}^*) = \frac{1}{3} \|\overrightarrow{A_1 A_4}\| \|\overrightarrow{A_2 A_3}\| \|\overrightarrow{A_1 A_2}\|^2 [\vec{t}(\varphi_1^*), \vec{t}(\varphi)]^2$$

unde φ este amplitudinea vectorului $\overrightarrow{A_2 A_3}$.

În cazul unui pătrat de arie S , din (2.16) obținem :

$$(2.17) \quad v(\mathfrak{N}^*) = \frac{S^2}{3}$$

Particularizînd indicatoarea (U) cu un cerc de rază unitate, spațiul M_2 devine spațiul euclidian E_2 , iar (2.14) și (2.15) devin respectiv

$$(2.18) \quad v(\mathcal{M}) = \frac{1}{12} \|\vec{A_1 A_2}\|_e^2 \|\vec{A_1 A_3}\|_e^2 \sin^2 \alpha = \frac{S^2}{3}$$

$$(2.19) \quad v(\mathcal{M}^*) = \frac{1}{12} (\|\vec{A_1 A_4}\|_e^2 + 2a \|\vec{A_1 A_4}\|_e) (\|\vec{A_2 A_3}\|_e^2 + 2b \|\vec{A_2 A_3}\|_e) \sin^2 \alpha^*$$

unde α, α^* reprezintă unghiurile dintre $\vec{A_1 A_2}$ și $\vec{A_1 A_3}$ respectiv $\vec{A_1 A_4}$ și $\vec{A_2 A_3}$, iar $a = \|\vec{A^* A_1}\|_e$, $b = \|\vec{A^* A_2}\|_e$.

Observația 2.3. Fie $A_i (i = 1 \dots n)$ vîrfurile unui poligon convex, iar S_i aria triunghiului $A_i A_{i+1} A_{i+2}$ ($A_{i+n} = A_i$). Atunci măsura (2.14) devine: $v(\mathcal{M}) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n S_i^2$.

Catedra de matematici II

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

- 1 Biberstein, O. Elements de géométrie différentielle minkowskienne. Thèse Fac. Sc. Univ. Montréal (1957)
- 2 Busseman, H. The Foundation of Minkowskian Geometry, Comm. Math. Helv., 24, 156–187 (1950).
- 3 Chakerian, G.D. Integral Geometry in the Minkowski Plane. Duke. Math. J. 29, 375–383 (1962).
- 4 Finsler, P. Ueber Kurven und Flächen in allgemeinen Räumen. Gottingen (1918).
- 5 Petty, C.M. On the Geometry of the Minkowski Plane. Riv. Math. Univ. Parma, 6, 269–292, (1955).
- 6 Vrânceanu, Gh. Lecții de geometrie diferențială. Edit. Academiei vol. II, III (1952), (1960), București.

Invariant measures for the families of the manifolds in the M_2 space.

This paper stocks in the theory of the invariant measures at the integral geometry of the minkowskian spaces with two dimensions, a series of new results.

There are considered to be families of the manifolds in M_2 , the sets of rights, the sets of points and the pairs of points for which invariant measures are defined at the Minkowskian movements.

There are demonstrated in rapport with these measures, theorems about the plenty's measure of the pairs of the points laid in the convex sets (polygons).

Then the obtained results are particularized in case M_2 space is euclidian.

C.Z.: 519.217: 534.8

NIVELELE EXTREMALE ALE UNOR ZGOMOTE ALEATOARE*

TATIANA STĂNĂȘILĂ

O aplicație importantă a teoriei probabilităților în diverse domenii constă în a determina probabilitatea ca anumite procese aleatoare să se încadreze în limite fixate sau să nu depășească nivele minime sau maxime, în funcție de context. În această lucrare se stabilesc formule explicite de calcul al unor astfel de probabilități $\pi_{J,a}^{(i)}$, în funcție de caracteristici determinabile experimental ale unor procese aleatoare de tip polinomial. Teorema 1 dă un rezultat general și arată utilitatea studierii zerourilor polinoamelor aleatoare; teorema 2 se referă la procese aleatoare normale și dă o evaluare a probabilității ca nivelul maxim să fie dedesubtul unei cote prescrise.

În teoria proceselor stochastice un întreg capitol este consacrat zgomotelor aleatoare, cu aplicații în Mecanică, Radiotehnica statistică, Teoria informației, etc. Modelul matematic 1-dimensional constă în asocierea unei funcții aleatoare $f(x, \omega)$ care să descrie cantitativ nivelul în punctul x al zgomotului, în prezența unui parametru aleator ω [2]. În această lucrare dăm unele rezultate privind evaluarea probabilității ca nivelele minime sau maxime ale zgomotului aleator f să se afle în limite prescrise, în ipoteza că f este un polinom aleator.

1. Fie $P(x, \omega)$ un polinom aleator fixat, pe un cîmp de probabilitate $(\Omega, \mathfrak{K}, Pr)$. Pentru orice interval $J = [\alpha, \beta]$ din $\mathfrak{R}$, $\alpha < \beta$ se pot considera variabilele aleatoare.

$$m_J(\omega) = \min_{x \in J} P(x, \omega), \quad M_J(\omega) = \max_{x \in J} P(x, \omega),$$

pe care le numim *nivele extreme* ale lui P pe intervalul J .

Pentru orice număr real a , notăm

$$\pi_{J,a}^{(1)} = Pr \{m_J(\omega) > a\}, \quad \pi_{J,a}^{(2)} = Pr \{m_J(\omega) \leq a \leq M_J(\omega)\}$$

$$\pi_{J,a}^{(3)} = Pr \{M_J(\omega) > a\},$$

Cu ajutorul acestor indicatori de repartiție, se pot exprima alte probabilități relativ la nivelele extreme, de exemplu,

$$Pr \{m_J(\omega) \leq a\}, \quad Pr \{a \leq m_J(\omega) \leq b\}, \quad Pr \{a \leq M_J(\omega) \leq b\}, \text{ etc.}$$

Evident, $\{M_J(\omega) \geq a\} = \{m_J(\omega) \leq a \leq M_J(\omega)\} \cup \{m_J(\omega) > a\}$ (reuniune disjunctă), deci $\pi_{J,a}^{(3)} = \pi_{J,a}^{(2)} + \pi_{J,a}^{(1)}$.

Vom da evaluări pentru $\pi_{J,a}^{(1)}$ și $\pi_{J,a}^{(2)}$.

* Manuscris predat redacției la data de 20 mai 1976

Notăm pentru ω fixat cu $N_J(\omega) =$ numărul punctelor din J în care $P(x, \omega) = a$, adică numărul soluțiilor ecuației algebrice aleatoare $P(x, \omega) - a = 0$.

TEOREMA 1: Avem $\pi_{J,a}^{(2)} \leq M(N_J(\omega))$.

Demonstrație. $\pi_{J,a}^{(2)}$ este probabilitatea de a avea cel puțin o intersecție a procesului stochastic $P(x, \omega)$ cu nivelul a în intervalul J , adică ca ecuația $P(x, \omega) = a$ să aibă soluții în J ; atunci $\pi_{J,a}^{(2)} = p_1 + p_2 + \dots$, unde $p_n = \Pr\{N_J(\omega) = n\}$, $n \geq 1$. Pe de altă parte, $N_J(\omega)$ este o variabilă aleatoare discretă cu tabloul de repartiție

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & \dots & n & \dots \\ p_0 & p_1 & p_2 & \dots & p_n & \dots \end{bmatrix}.$$

Dacă $M(N_J(\omega)) = \infty$, relația din enunț este evidentă. Altfel, seria $\sum_{n \geq 1} np_n$ este convergentă și cu atât mai mult seria $\sum_{n \geq 1} p_n$ va fi convergentă, de unde, rezultă $\pi_{J,a}^{(2)} \leq M(N_J(\omega))$.

Valoarea medie $M(N_J(\omega))$ a fost evaluată în lucrarea [3] în diverse ipostaze. Astfel, putem da:

COROLAR: Dacă P este polinom de gradul II cu coeficienți aleatori independenți normal distribuiți, atunci probabilitatea ca să existe o traiectorie a procesului $P(x, \omega)$ care să intersecteze cota $x = a$ în intervalul $J =$

$$= [\alpha, \beta] \text{ este } \leq \frac{1}{\pi} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\sqrt{x^4 + x^2 + 1}}{x^4 + x^2 + 1} dx. \text{ Similar, } \pi_{(\alpha, \beta), a}^{(2)} \leq \frac{\sqrt{6}(\beta - \alpha)}{3\pi} \cdot \sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{4n+1}}, \text{ cu notațiile din cor. 2 din [3].}$$

Dăm acum o evaluare pentru $\pi_{J,a}^{(1)}$. Scriem explicit polinomul P , $P(x, \omega) = a_0(\omega)x^n + a_1(\omega)x^{n-1} + \dots + a_n(\omega)$.

Dacă $0 \in J$, atunci

$\pi_{J,a}^{(1)} = \Pr\{m_J(\omega) > a\} \leq \Pr\{P(0, \omega) > a\} = \Pr\{a_n(\omega) > a\} = 1 - F(a+0)$, unde F este funcția de repartiție a variabilei aleatoare $a_n(\omega)$ = termenul liber al lui P . Dacă $0 \notin J$, dăm evaluarea

$\pi_{J,a}^{(1)} \leq \Pr\{P(\alpha, \omega) > a\} = 1 - G(a+0)$, unde G este funcția de repartiție a lui $P(\alpha, \omega)$.

2. Indicăm în cazul cînd coeficienții lui P ar fi normal distribuiți, o altă metodă pentru calculul separat al probabilității $\pi_{J,a} = \Pr\{M_J(\omega) \leq a\}$, folosind un rezultat din [1]: dacă se notează $\xi(t, \omega) = \begin{cases} 1 & \text{dacă } P(t, \omega) > a \\ 0 & \text{dacă } P(t, \omega) \leq a \end{cases}$

și $\eta(x, \omega) = \int_0^x \xi(t, \omega) dt$, $x > 0$ atunci dispersia variabilei aleatoare $\eta = \eta(x, \omega)$ este

$$(1) \quad D\eta \leq 2kx \cdot \ln x \cdot e^{-\frac{2a^2}{3}} + \frac{2\sqrt{\pi}}{m} \cdot \frac{x}{a} \cdot e^{-\frac{a^2}{2}},$$

în ipoteza că $P(x, \omega)$ ar fi un proces stochastic staționar (real) normal cu media 0 și dispersia 1; în plus se presupune că pentru funcția de conva-

ianță $r(x) = M(P(x, \omega) \cdot P(0, \omega))$ avem $|r(x)| < \frac{h}{|x|}$, $(\forall) x$ și $|r(x)| \leq 1 - m^2 x^2$, $(\forall) |x| \leq 2k$.

TEOREMA 2 : În condițiile indicate, avem $(\forall) x > 0$

$$\pi_{[0,x],a} \leq \frac{4\pi}{amx} \cdot \frac{amk \ln x e^{-\frac{2a^2}{3}} + 2\sqrt{\pi} e^{-\frac{a^2}{2}}}{\left(\int_a^\infty e^{-t^2/2} dt\right)^2}.$$

Demonstrație. Așadar $\pi_{[0,x],a} = Pr\{M_{[0,x]}(\omega) \leq a\} = Pr\{\eta(x, \omega) = 0\} \leq Pr\{|\eta(x, \omega) - M\eta| = M\eta\} \leq \frac{D\eta}{(M\eta)^2}$, conform inegalității Cebîșev.

Dar $M\xi(x, \omega) = Pr\{P(x, \omega) > a\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^\infty e^{-\frac{t^2}{2}} dt$, deci

(2) $M\eta = M\eta(x, \omega) = \frac{x}{\sqrt{2\pi}} \int_a^\infty e^{-\frac{t^2}{2}} \cdot dt$ și din (1), (2) rezultă evaluarea din enunț.

COROLAR : Presupunem $a > 0$ suficient de mare; atunci

$$\pi_{[0,x],a} \leq \frac{18 a \pi e^{a^2/2}}{mx} (am \ln x + 2\sqrt{\pi}).$$

Demonstrație. Este suficient să observăm că $\int_a^\infty e^{-\frac{t^2}{2}} dt > \frac{\sqrt{2\pi}}{3a} e^{-\frac{a^2}{2}}$, pentru $a > 0$ suficient de mare.
Dacă $0 < x \leq 1$, găsim

$$\pi_{[0,x],a} \leq \frac{36 a \pi \sqrt{\pi} e^{a^2/2}}{mx}.$$

Catedra de matematici I
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

- 1 H. Cramer, On the Maximum of a Normal Statuionary Stochastic Process, Bull, AMS, 68, 1962, 512—516.
- 2 B.R. Levin, Bazele teoretice ale radiotehnicii statistice, 1975 (l. rusă).
- 3 T. Stăndășilă, Asupra unor ecuații cu coeficienți aleatori. Buletinul I.P.B., tom XXXVIII—Nr. 2, 1976. 11—14.

Extremal Levels of Some Random Noise.

An important application of probability theory consists in determining the probability that some random process hold in precribed limits and to not exceed some minimal or maximal levels. In this note one establishes some explicit formulae of computing such probabilities, by means of the experimentally known characteristics of some random process of polynomial type (theorems 1,2).

C. Z.: 541.12 547.787

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF PHASE DIAGRAMS OF SOME MIXTURES OF COMPOUNDS IN THE CLASS OF ISOXASOLINES*

RODICA VÎLCU, RODICA LAZĂR, FLORICA IRINEI, ZOÎȚA COSTEA

By applying the method of Boetius microscopy to some binary mixtures of compounds in the class of isoxazolines and by analysing the phase diagrams obtained at a solid-liquid equilibrium it was possible to establish the main functions and thermodynamic particularities of the chosen systems, attributing to them a regular behaviour.

The present paper is concerned with the study of the thermodynamic behaviour of some binary mixtures of compounds in the class of isoxazolines, by means of the analysis of phase diagrams, at a solid-liquid equilibrium.

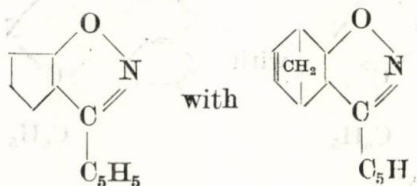
The investigated isoxazolines may be of interest as active physiological substances.

An examination of particularities presented by the coexistence curves of the solid and the liquid phase of such systems, at various compositions and temperatures, provides data on the nature and the thermodynamic properties of individual compounds and of their mixtures.

The mechanism of the reactions involved in the obtaining of isoxazolines by dipolar^{1,3} cycloaddition of some substituted benzonitriloxides to the double bonds in cyclopentene and cyclohexene derivatives have been presented in previous works.^{1,3} The structural characteristics of the isoxazolines obtained, resulted from the study of I.R. and R.M.N. spectra were also presented in the above-mentioned works.

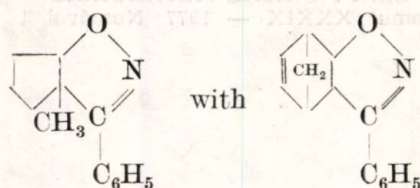
In view of the thermal characterization of some isoxazolinic systems, the following substances were coupled.

I.

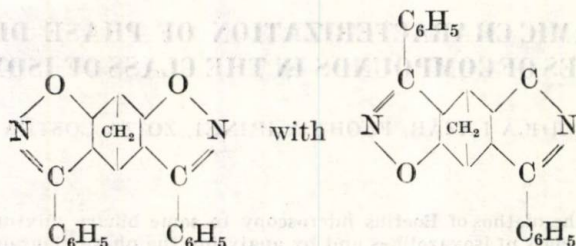


* Manuscript received 10 January 1977

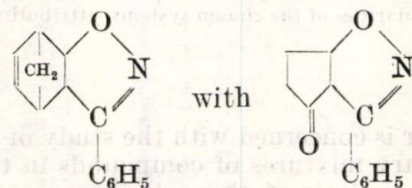
II.



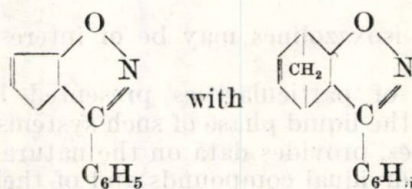
III.



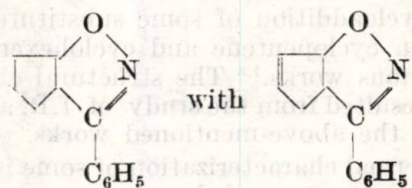
IV.



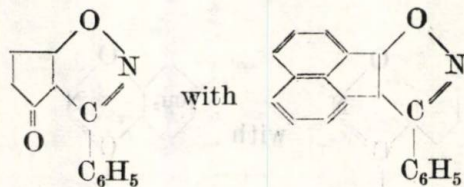
V.



VI.



VII.



All the listed mixtures are stable at equilibrium temperatures between their solid and liquid phases and do not lead to chemical compounds, a particularity evidently revealed by the type of phase-diagrams obtained

by us: the first five mixtures form systems characterized in the T - x phase diagrams by simple eutectics while the last two, by continuous series of mixed crystals, included, in the representation as a whole, in solid-liquid systems with azeotropes.

The fusion diagrams of the systems presented were built up based on data obtained from the determination of melting-solidification points of the mixtures with various compositions, related to the temperatures of the solid-liquid equilibrium of pure components. Considering the small amounts of available substances and also the restricted temperature interval used for the experiments, the classical cryoscopic technique applied for obtaining equilibrium temperatures in the conditions of coexistence of solid and liquid phase was replaced by the method of Boetius microscopy. The advantages of this working method in which very small amounts of substance (below 1 gr) are taken over, were confirmed by the perfect reproducibility of the composition-melting temperature correspondence and also by the short period of time for one determination. In addition to this working method, the method of differential analysis was applied to evaluate the enthalpies of melting. The systems under study were thermodynamically characterized in agreement with the aspect of the equilibrium curves which delimit the existence domains of phases, conditioned by particularities of the mixtures. The cryoscopic depressions measured in the case of systems with a simple eutectic have permitted to verify the thermodynamic activities of components by applying the Schröder-van Laar equations to the nonideal systems:

$$\ln a_i = \frac{\Delta^t H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T_i^0} - \frac{1}{T} \right) - \frac{(\Delta C_p^0)_i}{R} \left(1 - \frac{T_i^0}{T} + \ln \frac{T_i^0}{T} \right) \quad (1)$$

The subscript i is attributed either to the values of component 1, or to those of component 2 in view of obtaining corresponding activities. The values assigned by a zero superscript belong to components in pure state. $\Delta^t H_i^0$ is the molar enthalpy of melting of substance i at the temperature of the corresponding conversion.

Equation (1) was applied to calculate the thermodynamic activities of the component found in an exceeding amount in the mixture relative to the composition of the eutectic and which crystallizes from the mixture. Knowing the values of thermodynamic activities, the partial molar Gibbs free energies were calculated for each component.

In accord with Foster and Woods^{4,5} finding regarding the regular character of solutions which lead to continuous series of mixed crystals, the last three systems studied which had such a behaviour, were assigned the symmetrical form of the excess free energy relative to x_1 and x_2 molar fractions of the components; established by the model of regular solutions:

$$G^E = \beta x_1 x_2 \quad (2)$$

In such conditions, parameter β is independent of the concentration and of the temperature.

According to the regular model, its value is determined by the difference between the interaction energies manifested between the different species of molecules in the system and the arithmetical mean of the existing interactions between the molecules of the same species, as well as by their

coordination number, unchanged in the mixture relative to pure components, due to the close sizes and forms of molecules in the pairs of species under consideration. The value of parameter β may also be evaluated in relation to thermal values, by applying a thermodynamic calculation, developed below.

In the absence of dipoles and implicitly of the orientation forces the molecules are distributed at random in the available space. Under such conditions, the free mixing molar energy is in general :

$$G^M = G_{id}^M + \beta x_1 x_2 \quad (3)$$

or, in a developed transcription, also considering the notation of the liquid pghase :

$$(G^M)^l = RT (x_1^l \ln x_1^l + x_2^l \ln x_2^l) + \beta^l x_1^l x_2^l$$

The chemical potentials of the components have the known form in regular systems :

$$\mu_1^l = RT \ln x_1^l + \beta^l (x_2^l)^2 \quad (4a)$$

and

$$\mu_2^l = RT \ln x_2^l + \beta^l (x_1^l)^2 \quad (4b)$$

These relations are cuopled with the chemical potentials given as a function of the activity coefficients of the two components

$$\mu_1^l = RT \ln x_1^l \gamma_1^l \quad (5a)$$

and

$$\mu_2^l = RT \ln x_2^l \gamma_2^l \quad (5b)$$

leading thus to

$$\ln \gamma_1^l = \frac{\beta^l}{RT} (x_2^l)^2 \quad (6a)$$

and

$$\ln \gamma_2^l = \frac{\beta^l}{RT} (x_1^l)^2 \quad (6b)$$

The free mixing molar energy in solid solution is

$$\begin{aligned} (G^M)^s = & RT (x_1^s \ln x_1^s + x_2^s \ln x_2^s) + x_1^s \Delta^s H_1^0 \left(\frac{T}{T_1} - 1 \right) + \\ & + x_2^s \Delta^s H_2^0 \left(\frac{T}{T_2} - 1 \right) + \beta^s x_1^s x_2^s \end{aligned} \quad (7)$$

The melting enthalpies of the components are considered to be constant:

The additional effects contributing to the nonideality of the systems in solid phase, such as the distortioning of lattices a.o., justify the higher

values assigned to parameter β^s compared β^l . The activity coefficients in solid phase are

$$\ln \gamma_1^s = \frac{\beta^s}{RT} (x_2^s)^2 \quad (8a)$$

and

$$\ln \gamma_2^s = \frac{\beta^s}{RT} (x_1^s)^2 \quad (8b)$$

From relations (4a) and (4b) and also from (5a) and (5b) transposed for solid phase, coupled with the last two equations, it is possible to obtain expressions :

$$\ln \gamma_1^s = \frac{\beta^s}{RT} (x_2^s)^2 \quad (9a)$$

$$\ln \gamma_2^s = \frac{\beta^s}{RT} (x_1^s)^2 \quad (9b)$$

By introducing as a unique composition parameter the molar fraction of component 2, $x_2 = 1 - x_1$, noted x a simplified way, and by applying the equilibrium thermodynamic conditions between the phases of the system in relation to the free mixing energies, parameters β^l and β^s can be isolated from the equations obtained.

$$\beta^l = \frac{RT \{ (1 - x^s)^2 \ln [(1 - x^l)/(1 - x^s)] - (x^s)^2 \ln (x^l/x^s) \}}{(x^s)^2 (1 - x^l)^2 - (x^l)^2 (1 - x^s)^2} - \frac{(1 - x^s)^2 \Delta^l H_1^0 (T - T_1)/T_1 - (x^s)^2 \Delta^l H_2^0 (T - T_2)/T_2}{(x^s)^2 (1 - x^l)^2 - (x^l)^2 (1 - x^s)^2} \quad (10a)$$

and

$$\beta^s = \frac{RT \{ (1 - x^l)^2 \ln [(1 - x^s)/(1 - x^l)] - (x^l)^2 \ln (x^s/x^l) \}}{(x^l)^2 (1 - x^s)^2 - (x^s)^2 (1 - x^l)^2} + \frac{(1 - x^l)^2 \Delta^s H_1^0 ((T - T_1)/T_1 - (x^l)^2 \Delta^s H_2^0 (T - T_2)/T_2)}{(x^l)^2 (1 - x^s)^2 - (x^s)^2 (1 - x^l)^2} \quad (10b)$$

The interaction parameters in the two phases of the system, correlated with the elements specific of the curves of the liquid and of the solid were calculated in this way. The temperatures and the molar fractions were extracted from the phase diagrams experimentally obtained for the systems under study and the enthalpies of melting of the individual compounds

% COMPO- NENT 1	(I) C ₁₂ H ₁₃ NO + C ₁₄ H ₁₃ NO					(II) C ₁₃ H ₁₅ NO + C ₁₄ H ₁₃ NO				
	T(K)	350 K				G ₁ G ₂	350 K			
		ln γ ₁	ln γ ₂	$\bar{G}_1^E$	$\bar{G}_2^E$		ln γ ₁	ln γ ₂	$\bar{G}_1^E$	$\bar{G}_2^E$
100	311,65					325,15				
90	311,55	0,0814		502,47		320,15	0,0651		40,952	
80	31,251	0,1778		109,63		318,65	0,1400		88,383	
70	308,35	0,2828		172,71		315,51	0,2273		141,878	
80	310,15	0,3955		242,87		310,65	0,3168		194,879	
40	328,15		0,5246		340,90	324,65		0,6431	413,391	
30	330,65		0,3840		251,45	327,65		0,4776	309,875	
20	334,45		0,2286		151,44	330,15		0,3029	198,019	
10	336,15		0,1142		76,02	335,45		0,1478	98,185	
5	337,15		0,0553		36,93	336,65		0,0736	49,099	
0	338,65					338,65				
T eutectic = 302,15 K						T eut = 305,65 K				

Table 3

Values of the interaction parameters and chemical potentials for components of the systems

(VI) $C_{12}H_{13}NO + C_{12}H_{11}NO$								
$T(K)$	X_1^S	X_1^I	β^I	β^S	G_1^S	G_2^S	G_1^I	G_2^I
310,85	0,005	0,051	7431,8	8327,7	0,208	8244,7	19,3	6693,1
310,75	0,0150	0,101	4518,8	5100,8	1,147	4948,9	46,1	3652,1
310,65	0,520	0,192	1241,9	1400,2	378,6	322,6	45,8	810,8
311,05	0,550	0,301	1023,7	1228,1	371,5	248,7	92,7	500,2
313,15	0,700	0,396	998,1	1166,6	571,6	105,1	156,5	364,1
313,35	0,705	0,509	818,1	1012,9	496,3	91,2	211,9	197,2
314,65	0,772	0,603	827,3	1017,65	603,1	53,8	300,8	130,4
316,65	0,871	0,698	1209,9	1394,4	1055,4	23,6	5895,5	110,3
318,95	0,954	0,811	2323,4	2522,5	2276,6	6,3	1528,2	82,9
319,95	0,982	0,905	4384,3	4829,1	4637,9	1,93	3754,7	41,4
320,35	0,995	0,051	9508,8	10038,8	9938,7	0,25	8599,8	22,8

Table 3a

Values of the interaction parameters and chemical potentials for components of the systems

(VII) $C_{12}H_{11}NO_2 + C_{19}H_{13}NO$								
$T(K)$	X_1^S	X_1^I	β^I	β^S	$\bar{G}_1^S$	G_2^S	G_1^I	G_2^I
363,15	0,003	0,036	5253,7	8746,4	0,078	8694,0	6,808	4882,3
361,65	0,005	0,075	3883,5	7388,0	0,184	7314,3	21,84	3322,0
361,15	0,480	0,157	- 1196,8	1523,1	350,9	411,8	29,39	- 850,5
365,65	0,525	0,244	- 2205,1	728,5	200,8	164,4	- 131,2	- 1260,3
372,15	0,590	0,325	- 3147,5	- 75,4	- 26,24	- 12,71	- 332,4	- 1.434,1
383,16	0,680	0,428	- 4347,8	- 1109,6	- 513,1	- 113,61	- 796,4	- 1.422,5
403,15	0,800	0,536	- 4836,1	- 1639,9	- 1049,6	- 65,6	- 1389,4	- 1.041,2
418,15	0,875	0,641	- 6270,7	- 2826,3	- 2163,9	- 44,16	- 2765,1	- 808,17
439,15	0,930	0,745	- 5175,9	- 2879,2	- 2793,5	- 19,80	- 3917,7	- 465,4
463,15	0,985	0,870	- 7158,1	- 4041,3	- 3495,3	- 1,647	- 3972,9	87,47
468,15	0,900	0,935	- 13634,9	- 11309,9	- 11309,9	- 1,131	- 11920,1	- 57,60

The steadily higher values of parameter β^l compared to those of β^s confirm the assumption of some additional effects manifested in the nonideal systems in solid phase as against those existing in liquid nonideal systems. For systems whose phase diagrams do not contain extreme points β^l and β^s have independent composition and temperature values.

A recalculation of excess free energies from the experimentally established parameters confirms the regular character of the systems. By virtue of this behaviour and of relations corresponding to it, it was possible to recalculate the values of thermodynamic functions from the temperatures of crystallization, proper to each mixture, to a certain common temperature, by means of equation

$$T_1 \log \gamma_{1(T_1)} = T_2 \log \gamma_{2(T_2)} \quad (1)$$

Figures 1—2 exhibit the equilibrium diagrams of the systems under study, grouped according to their particularities systems with eutectic and systems with continuous series of mixed crystals which converge towards azeotrope.

It has been observed that the systems with eutectics appears between compounds presenting clearly distinguished rough and structural formulas, which generates perceivable values for the stretching energy of the crystal, by the combination of interval pressure and volume effects. In the case of such systems, both components have close values for the melting molar

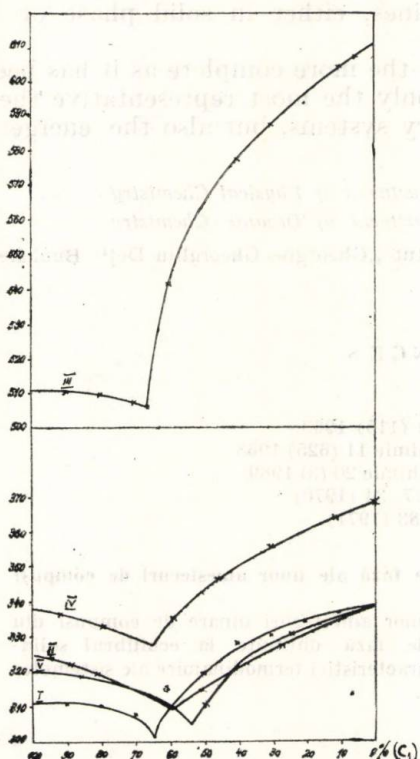


Fig. 1 Phase diagrams of the systems with eutectic

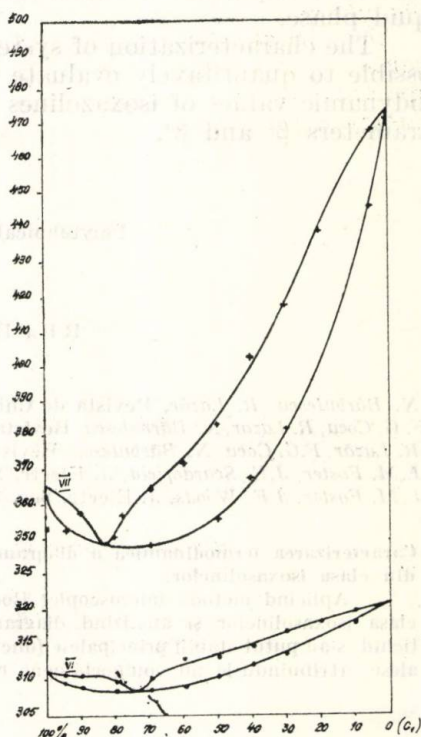


Fig. 2 Phase diagrams of the systems with continuous series of mixed crystals

heats and for the melting temperatures of pure individual components.

The organic compounds having even a complicated structure, may form solid solutions if their molecules are close from the point of view of their sizes and configurations, so that a substitution of the molecules a component by those existing in the other component in the crystalline lattice may not be accompanied by a stretching energy of the lattice. This is also the case of some systems characterized by us.

The macroscopic particularities of the elements under study, displayed in the phase diagrams, on the one hand, and quantitatively found in the correlations between the values of some thermodynamic magnitudes characteristic of nonideal system-on the other hand-indicate certain particularities in the organization of their molecules in the formed mixtures :

— The studied isoxazolines crystallize in crystallization systems that are very close to each other.

— The close forms and sizes of isoxazoline molecules, in the chosen couplings, their nonpolar character and also the energetic particularities of the systems in which the intermolecular forces between the components of solutions do not alter the molecules arrangement, confer on the studied systems a regular character with the thermodynamic consequences of this model.

The values of thermodynamic functions calculated on the base the regular model and the aspects of phase diagrams reveal the absence of chemical compounds between isoxazolines, either in solid phase or in liquid phase.

The characterization of systems is the more complete as it has been possible to quantitatively evaluate not only the most representative thermodynamic values of isoxazolines binary systems, but also the energetic parameters β' and β'' .

Department of Physical Chemistry

Department of Organic Chemistry

Polytechnical Institut „Gheorghe Gheorghiu Dej“ Bucharest

REFERENCES

1. N. Bărbulescu, R. Lazăr, *Revista de Chimie* 42 (115) 1963
2. F. G. Cocu, R. Lazăr, N. Bărbulescu, *Revista de Chimie* 11 (625) 1968
3. R. Lazăr, F.G. Cocu, N. Bărbulescu, *Revista de Chimie* 20 (3) 1969
4. L.M. Foster, J.E. Scardefield, *J. Electr. Soc.*, 117, 34 (1970)
5. L.M. Foster, J.F. Woods, *J. Electr. Soc.* 118, 1183 (1971)

Caracterizarea termodinamică a diagramelor de fază ale unor amestecuri de compuși din clasa isoxasolinelor.

Aplicind metoda microscopiei Boetius unor amestecuri binare de compuși din clasa isoxasolinelor și analizând diagramele de fază obținute la echilibrul solid-lichid, s-au putut stabili principalele funcții și caracteristici termodinamice ale sistemelor alese, atribuindu-le un comportament regular.

C.Z. 545.82/.84 : 547.633,6

UTILIZAREA 3-HIDROXI-2-METIL-1,4-NAFTOCHINONEI CA INDICATOR ACIDO-BAZIC DE CULOARE *

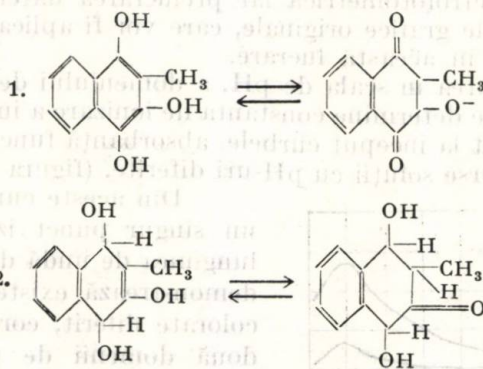
VASILICA CROITORU, I. IONESCU

Lucrarea prezintă un studiu spectrofotometric asupra posibilității de utilizare a ftiocolului (3-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinonă) ca indicator acido-bazic de culoare. În acest scop s-au determinat : constanta de aciditate, domeniul de vitraj, pH-ul punctului de titrare.

S-a utilizat apoi ftiocolul pentru titrări acido-bazice.

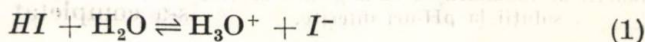
În literatura de specialitate se găsesc indicații de folosire a 3-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinonă ca indicator redox [1] și ca ligand pentru cîțiva ioni metalici bivalenți [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Mecanismul de schimbare a culorii în funcție de pH presupune o schimbare de structură cu apariția de grupări cromofore, după următoarele echilibre tautomere :



S-a optat pentru prima explicație a mecanismului de schimbare a culorii datorită unor concordanțe cu datele experimentale.

Considerînd echilibrul de ionizare a ftiocolului, ca pentru un acid slab monobazic și notîndu-l în formă generală HI , se poate scrie expresia constantei de aciditate K_a :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][I^-]}{[HI]} \quad (2)$$

Manuscris predat redacției la data de 25 noiembrie 1976

În continuare ne-am propus determinarea diferitelor caracteristici ale indicatorului cum sînt: constanta de aciditate, domeniul de viraj, pH-ul punctului de titrare (pT), ca după aceea să trecem la aplicarea acestui indicator pentru titrări acido-bazice.

Aparatură și reactivi

Măsurătorile de absorbantă au fost efectuate cu un spectrofotometru cu înregistrare tip SPECORD, iar pH-ul soluțiilor a fost măsura cu pH-metru TACUSSEL, cu electrod de sticlă.

Pentru determinări s-au utilizat două soluții de FTIOLCOL în apă, de următoarele concentrații: $4,65 \cdot 10^{-5}$ și $9,5 \cdot 10^{-5}$ M. Solubilitatea în apă a fticolului fiind foarte mică nu s-au putut prepara soluții mai concentrate.

Determinările spectrofotometrice au fost realizate la temperatura camerei, lucrîndu-se cu o soluție de concentrație constantă în indicator. pH-ul soluțiilor s-a obținut cu acid clorhidric și hidroxid de sodiu.

Determinarea constantei de aciditate a fticolului

Determinarea constantelor de aciditate și a constantelor de stabilitate, prin metoda spectrofotometrică în vizibil și U.V., este avantajoasă datorită mării simplități a determinărilor și a interpretării rezultatelor, iar reproductibilitatea este bună.

Pentru cazul β -dicetonelor, P. Maroni și L. P. Calmon[8] au utilizat metoda spectrofotometrică iar prelucrarea datelor a fost realizată prin cîteva metode grafice originale, care vor fi aplicate și în cazul indicatorului studiat în această lucrare.

Pentru situarea în scala de pH, a domeniului de viraj și a pT-ului, a fost necesar să se determine constanta de ionizare a indicatorului. Pentru aceasta s-au trasat la început curbele, absorbantă funcție de lungimea de undă, pentru diverse soluții cu pH-uri diferite, (figura 1).

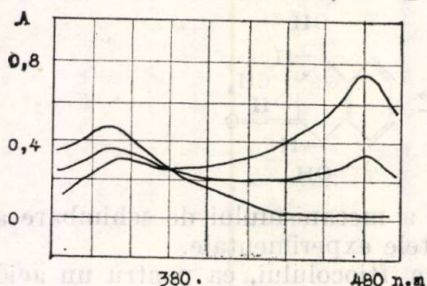


Fig. 1 Înregistrarea curbelor absorbantă funcție de lungimea de undă pentru diverse soluții la pH-uri diferite.

Din aceste curbe reiese că există un singur punct izosbestic, situat la lungimea de undă de 380 n.m., ceea ce demonstrează existența a două forme colorate diferit, corespunzătoare celor două domenii de pH existente de o parte și de alta a domeniului de viraj.

Pentru trasarea acestor curbe s-au luat în baloane cotate de 25 ml. cîte 19 ml. soluție apoasă de fticol de concentrație $9,5 \cdot 10^{-5}$ M, s-a reglat pH-ul și s-a completat cu apă distilată la semn,

Utilizarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea constantelor de aciditate și de bazicitate a fost întrebuintată datorită avantajului cel prezintă, de a putea fi aplicată în cazul soluțiilor foarte diluate (atunci cînd solubilitatea substanțelor este mică) precum și datorită preciziei bune la determinarea acestor constante.

În lucrarea de față s-a folosit o metodă spectrofotometrică directă. Din relația constantei de aciditate (2), prin logaritmare se obține :

$$pK_a = pH - \log [I^-]/[HI] \quad (2)$$

în care : $[I^-]/[HI]$ este raportul concentrațiilor celor două forme, diferit colorate ale indicatorului (raport de culoare). Valoarea raportului de culoare este o funcție de concentrația ionilor de hidrogen, respectiv de pH. La un pH mai mare decât pH-ul corespunzător limitei superioare a intervalului de viraj, indicatorul va prezenta culoarea formei I^- (în cazul de față roșu), iar la un pH mai mic decât limita inferioară de viraj, indicatorul se găsește în forma HI , soluția va prezenta culoarea acestei forme (galbenă). La pH-uri de tranziție corespunzătoare domeniului de viraj, culoarea variază de la galben la roșu datorită prezenței concomitente a celor două forme, în diferite concentrații.

În expresia de mai sus se înlocuiesc concentrațiile celor două forme prin absorbibilitățile molare. Cînd se lucrează la pH-uri de tranziție se obține :

$$pK_a = pH + \log \frac{e_B - e}{e - e_A} \quad (3)$$

Atunci cînd se păstrează constante concentrația și grosimea stratului de soluție absorbantă, absorbibilitățile molare se pot înlocui prin absorbanță (A) și expresia devine :

$$pK_a = pH + \log \frac{A_B - A}{A - A_A} \quad (4)$$

în care : A este absorbanta amestecului I^- și HI la un pH de tranziție.

A_A este absorbanta formei HI (în mediu acid)

A_B este absorbanta formei I^- (în mediu bazic)

În tabelul 1 și graficul din figura 2 sînt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea constantei de aciditate K_a , a ftiocolului.

Așa cum reiese din tabelul 1 s-a lucrat la trei lungimi de undă diferite : 420 n.m., 440 n.m., 480 n.m. Considerăm că cele mai exacte rezultate sînt cele obținute la 480 n.m., deoarece la această lungime de undă există diferență maximă între A_A și A_B .

Pentru determinarea intervalului de viraj s-a trasat curba din figura 3, ce reprezintă absorbanta pentru lungimea de undă maximă, în cazul celor două forme (în mediu acid la valoarea lungimii de undă de 370 n.m., iar la 480 n.m., pentru absorbanta maximă a formei ionizate) în funcție de pH.

Din această reprezentare, domeniul de viraj corespunde la aproximativ 1,5 unități de pH și anume de la $pH = 4,2$ la $pH = 5,7$, iar $pH_{1/2}$ (exponentul indicatorului) corespunde valorii 5,00.

Tabelul 1

Determinarea constantei de aciditate a ftalcolului din date spectrofotometrice

Lungime de undă (n.m.)	pH	A	$\log \frac{A_B - A}{A - A_A}$	pK _a	K _a
480	4,18	0,06	+1,17	5,35	$4,33 \cdot 10^{-6}$
	4,28	0,09	+0,94	5,22	$6,00 \cdot 10^{-6}$
	4,42	0,11	+0,83	5,25	$5,77 \cdot 10^{-6}$
	4,68	0,14	+0,70	5,35	$4,13 \cdot 10^{-6}$
	4,78	0,24	+0,38	5,16	$7,00 \cdot 10^{-6}$
$A_A = 0,01$		$A_B = 0,79$		$K_{a \text{ mediu}} = 5,45 \cdot 10^{-6}$	
440	4,18	0,18	+1,05	5,23	$6,00 \cdot 10^{-6}$
	4,42	0,25	+0,52	4,94	$1,00 \cdot 10^{-5}$
	4,52	0,34	+0,15	4,67	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	4,78	0,32	+0,22	5,00	$1,00 \cdot 10^{-5}$
$A_A = 0,14$		$A_B = 0,63$		$K_{a \text{ mediu}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$	
420	4,42	0,24	+0,77	5,19	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	4,68	0,28	+0,44	5,12	$7,8 \cdot 10^{-6}$
	4,78	0,33	+0,15	4,93	$1,00 \cdot 10^{-5}$
$A_A = 0,19$		$A_B = 0,53$		$K_{a \text{ mediu}} = 8,1 \cdot 10^{-6}$	

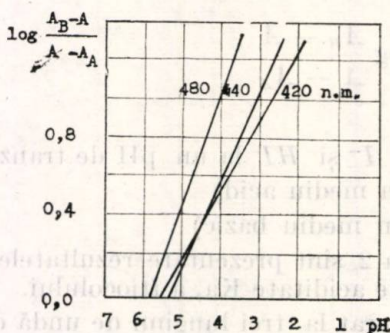
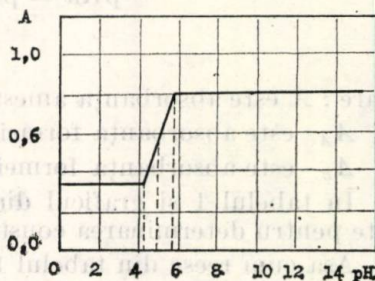
Fig. 2 Determinarea constantei de aciditate K_a prin metoda dreptelor concurente.

Fig. 3 Stabilirea domeniului de viraj

Dacă revenim la relația ce exprimă pK_a, făcând raportul de culoare egal cu unitatea, se găsește $pH_{1/2} = pK_a$.

$$pK_a = pH - \log \frac{[I^-]}{[HI]} \quad (5)$$

$$\text{dacă : } \frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{50}{50} = 1 \quad (6)$$

rezultă :

$$pK_A = pH_{1/2}$$

Astfel rezultă $K_a = 10^{-5}$, obținându-se o valoare a lui K_a foarte apropiată de cea găsită prin metoda directă.

În cazul ftiocolului se observă bine virajul indicatorului la $pH = 5,2$.

În continuare s-a utilizat ftiocolul ca indicator acido-bazic la titrarea acidului sulfuric cu soluție hidroxid de sodiu și în titrarea inversă.

Rezultatele prezentate în tabelul 2 demonstrează utilizarea cu rezultate bune a ftiocolului în titrările acido-bazice.

Tabelul 2

Determinarea acidului sulfuric ($T = 0,0052$) prin titrare cu hidroxizi de sodiu 0,1 M, în prezența ftiocolului.

g H_2SO_4 introdus	volum NaOH (cm^3)	g H_2SO_4 găsit	e %
0,0052	1,00	0,00525	0,96
0,0078	1,48	0,0078	—
0,0104	1,96	0,01032	0,77
0,0198	3,80	0,01975	-0,25
0,0416	7,85	0,04140	-0,24
0,0520	9,90	0,0521	0,19

Determinarea hidroxidului de sodiu ($T = 0,0043$) cu soluție de acid sulfuric 0,1, M, ($F = 1,0612$)

g NaOH introdus	volum H_2SO_4	g NaOH găsit	e %
0,0086	2,03	0,00062	0,23
0,0108	2,54	0,01078	-0,19
0,0430	10,12	0,04295	-0,12
0,0301	7,10	0,03014	0,13
0,0172	4,05	0,01719	-0,06

Comparînd erorile procentuale de indicator în cazul folosirii ftiocolului cu acelea date de indicatorii de pH cei mai folosiți (metiloranj, roșu de metil, fenolftaleină) în aceleași condiții experimentale, s-au obținut rezultate mai bune pentru ftiocol datorită faptului că pH-ul punctului de titrare este mai apropiat de pH-ul de echivalență în neutralizarea acid tare, bază tare.

Calculul erorilor relative procentuale pentru diferiți indicatori

Tabelul 3

Indicator	Relația de calcul pentru titrarea acid tare-bază tare	$e_r \%$
Fticol	$\pm 100 \cdot 10^{-pT} V / C_i v$	$\pm 0,013$
Metiloranj	$\pm 100 \cdot 10^{-pT} V / C_i v$	$\pm 0,200$
Roșu de metil	$\pm 100 \cdot 10^{-pT} V / C_i v$	$\pm 0,026$
Fenolftaleină	$\pm 100 \cdot 10^{-(14-pT)} V / C_i v$	$\pm 0,02$

C_i este concentrația inițială a acidului sau a bazei ce se titrează.

pT este pH-ul punctului de titrare

v este volumul inițial al soluției

V este volumul final al soluției

Concluzii

S-a efectuat un studiu spectrofotometric pentru stabilirea condițiilor optime de utilizare a fticolului ca indicator acido-bazic.

Domeniul de viraj este situat între limitele de pH 4,20–5,70 iar pT -ul indicatorului este 5,20.

S-a utilizat fticolul ca indicator în titrările bazate pe reacții de neutralizare, cu rezultate bune.

Fticolul fiind foarte solubil în cloroform, se poate folosi în tehnica de titrare cu punct final extras.

Catedra de chimie anorganică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

- 1 Tomicek, O., Chemical Indicators, London, Butterworths Scientific Publications, 1951, p. 209.
- 2 Anderson, H., J. Biol. Chem. 101, 1933, p. 773.
- 3 Reeves, R., J. Biol. Chem. 119, 1937, p. 543.
- 4 Irreverre, N., Science, [N, S.], 94, 1941, p. 497.
- 5 Carrara, A., Gazz. 73, 1943, p. 225.
- 6 Gheorghiu, G., Bull. soc. chim., [5], 6, 1939, p. 493, 496, 497.
- 7 Irwin, S., Purday, W., J. Electroanal. Chem., 11, 4, 7, 1966, p. 302.
- 8 Maroni, P., Calmon, I.P., Bull. Soc. Chim. France, 1969, p. 519.

L'utilisation de 3-hydroxy-2-méthyle-1,4-Naphtoquinone comme indicateur de pH

Dans cette note, les auteurs ont fait une étude spectrophotométrique sur la possibilité d'utilisation 3-hydroxy-2-méthyle-1,4-naphtoquinone comme indicateur de pH.

En vue de l'application cet indicateur pour le dosage des acides et des bases, on a établi la constante d'acidité, le domaine de virage et le pH du titrage.

On a appliqué ensuite cet indicateur pour les titrages des acides et des bases forts.

C.Z. : 66.022 : 546.41—546+47/661.183.123

METODE RAPIDE DE SEPARARE A CALCIULUI ȘI ZINCULUI CU AJUTORUL RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI*

GR. POPA, LUMINIȚA VLĂDESCU

În prezenta lucrare sînt propuse două metode de separare a calciului și zincului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni. Una dintre acestea, folosește β -alanina ca agent de complexare și acidul clorhidric, de concentrații diferite, ca eluant. Cea de a doua metodă se bazează pe reținerea selectivă a zincului în rășini schimbătoare de anioni, în prezență de acid clorhidric.

Ambele procedee de separare au fost aplicate atît pe amestecuri sintetice, cît și pe produse industriale. S-a obținut o bună concordanță cu rezultatele date de folosirea metodelor clasice de analiză, timpul de lucru fiind mult micșorat.

Ionii Ca^{2+} și Zn^{2+} reprezintă constituenții anorganici ai unor rășini folosite în industrie. Pentru stabilirea unei metodologii de analiză a acestora, s-a pornit de la procedeele clasice de determinare.

Astfel, calciul a fost determinat permanganatometric după precipitare ca oxalat [1]. Zincul rămas în filtrat poate fi titrat cu o soluție de Complexon III [2]. Rezultate bune se obțin deasemenea, prin determinarea zincului ca chinaldinat [3].

Deoarece aceste procedee presupun numeroase operații: precipitare, filtrare, spălarea și dizolvarea precipitatului, sau uscarea și cîntărirea sa, sînt necesare multe ore de lucru pentru determinarea conținutului de calciu și zinc din probe.

În scopul reducerii timpului necesar unei analize, în prezenta lucrare se propun două procedee de separare a elementelor studiate, cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, folosind ca agenți de complexare β -alanina și respectiv acidul clorhidric.

Partea experimentală

Material

- rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3.
- rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1.
- soluții de azotați de calciu și de zinc cu titru cunoscut.
- soluție 10^{-2}M de β -alanină.
- soluție 10^{-2}M de Complexon III.
- Soluție 10^{-2}N de permanganat de potasiu.
- soluție de oxalat de amoniu 20%.
- soluție de acid chinaldinic.
- soluții de HCl , NH_4Cl , NH_3 , CH_3COOH .
- murexid, eriocrom negru T.

* Manuscris predat redacției la data de 12 ianuarie 1977

Determinarea cantitativă a ionilor a fost făcută atât prin metodele volumetrice și gravimetrice clasice [1–3], cât și prin titrare cu soluție de Complexon III după separarea cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, prin cele două metode propuse.

Rezultate și discuții

Studierea comportării la schimb cationic a calciului și zincului în prezență de β -alanină [4,5], a arătat o comportare net diferită a celor doi ioni. După fixarea lor în cationit în prezența agentului de complexare, zincul părăsește coloana la eluare cu HCl 0,5 M, în timp ce calciul rămâne în continuare reținut. El poate fi eluat cu HCl 7M.

Valorile diferite ale coeficienților de distribuție ai celor două elemente, între rășini schimbătoare de anioni și soluții de acid clorhidric [6], precum și studiul privind comportarea la schimb anionic a zincului în prezența acestui agent de complexare [7], indică posibilitatea separării zincului de calciu prin fixare selectivă într-o rășină schimbătoare de anioni.

Pentru început, cele două metode au fost aplicate pe amestecuri sintetice. În cadrul primului procedeu (1), proba constituită din cantității cunoscute de ioni Ca^{2+} și Zn^{2+} și β -alanină 10^{-2}M , a fost trecută printr-o coloană cu rășină schimbătoare de cationi Vionit CS-3, spălată în prealabil cu soluție 10^{-2}M de ligand. După trecerea prin coloană a soluției de agent de complexare 10^{-2}M , zincul a fost eluat cu HCl 0,5M și apoi calciul cu HCl 7M. Ionii au fost determinați în efluent prin titrare complexometrică.

Cel de al doilea procedeu (2) a folosit rășina schimbătoare de anioni Vionit AT-1 pretratată cu HCl 4M. Proba care conținea ionii de calciu și zinc, în soluție de HCl 4M, a fost trecută prin coloană. Zincul a fost reținut sub forma anionului complex $[\text{ZnCl}_3]^-$. Efluentul obținut la trecerea probei și cel de la spălarea coloanei cu acid clorhidric 4M, au conținut întreaga cantitate de calciu, pusă în evidență prin titrare cu Complexon III. Zincul a fost scos din rășină, prin spălarea acesteia cu acid clorhidric 0,005 M și s-a determinat deasemenea, complexometric.

Rezultatele obținute prin cele două metode de separare, sînt date în tabelul I.

Separarea calciului și zincului din amestecuri sintetice

Tabelul I

Ca (II)			Zn(II)		
luat în probă (mg)	găsit		luat în probă (mg)	găsit	
	1	2		1	2
	(mg)			(mg)	
0,39	0,40	0,42	0,60	0,64	0,58
0,78	0,70	0,80	0,60	0,56	0,66
0,39	0,46	0,50	1,20	1,30	1,18
0,78	0,82	0,82	2,40	2,58	2,50

În mod analog s-a lucrat și pentru separarea calciului și zincului din probe de produse industriale. Rezultatele determinării cantitative a celor două elemente, prin metode clasice de analiză și după aplicarea celor două procedee de separare cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, sînt prezentate în tabelul II.

Determinarea calciului și zincului din probe de rășină

Tabelul II.

Ca(II)			Zn(II)			
metode de schimb ionic		titrare	Metode de schimb ionic		metoda	titrare
1	2	KMnO ₄	1	2	gravim.	EDTA
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
2,5	2,7	2,5	4,0	4,2	4,3	4,2
2,3	2,6	2,7	4,3	4,4	4,4	4,5
2,5	2,5	2,4	4,3	4,5	4,3	4,0

Folosirea metodelor de schimb ionic propuse pentru separarea calciului și zincului, în vederea determinării lor cantitative, a scutit foarte mult timpul de lucru și a condus la rezultate comparabile cu cele obținute urmînd calea clasică de analiză.

*Catedra de chimie analitică
Institutul de chimie*

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa, S. Moldoveanu, Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică București, 1969, pag. 75.
2. J. Pribil, Complexonii în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1961, pag. 255 și 283.
3. P. Ray, N. Dutt, Z. Analit. Chem., 115, 1939, pag. 265.
4. L. Vlădescu, M. Costache, Rev. Chim. 28, 1976, pag. 1093
5. L. Vlădescu, Gr. Popa, M. Costache, Rev. Roumain Chim. (în curs de publicare).
6. K.A. Kraus, F. Nelson, Symp. Ion Exch. and Chromatog. in Anal. Chem. 1958, pag. 195.
7. Al. Duca, F. Matei, Rev. Chim., 25, 1974, pag. 57.

Des méthodes rapides pour la séparation du calcium et du zinc au moyen des résines échangeuses d'ions.

Dans le présent travail, on propose deux méthodes, rapides et quantitatives, pour la séparation des cations Ca²⁺ et Zn²⁺ au moyen des résines échangeuses d'ions. Une de ces méthodes utilise la β-alanine comme agent de complexation et le HCl comme éluant. La deuxième méthode est basée sur la fixation sélective du zinc, dans des résines échangeuses d'anions en présence de HCl, tandis que les cations Ca²⁺ restent dans l'effluent.

Les méthodes proposées ont été appliquées sur des mélanges synthétiques, ainsi que sur des produits industriels.

C.Z. : 546.18+546.41.04

DETERMINATION OF PHOSPHORUS AND CALCIUM IN PHOSPHATES*

ELENA JERCAN

The present work is addressed those interested in performing the chemical analysis of the products containing phosphorus and calcium. It presents analytical schemes suggested for the determination of calcium and phosphorus. The presented methods are selected based on the experimental researches which lead to a good precision. The determinations of these elements can be performed simultaneously or after separations.

Like a consequence of the basic changes in the manner of using the raw materials, in the sense of their most rational exploitation and maximum account, one of the problems arisen is this of selecting their methods of analysis making account of their sensibility and their selectivity as well as of the degree of accessibility regarding the reagents and the equipment on the industrial or research laboratories or of those attached to some unities of different structures.

The present work is addressed those interested in performing the chemical analysis of the products containing phosphorus and calcium, with priority of the vegetables, soils, fertilizers and amendements etc.

The repartition of mineral substances in fodders, as a consequence of the modification of the conditions of development of plants, leads to changes of the metabolism in the living organism and this at its turn influences the heredity. Sometimes is necessary the introduction in fodders of some additions of mineral compounds macroelements, especially calcium and phosphorus as well as microelements like Fe, Mn, Cu, Co etc. Like mineral supplement at the food of the animals of like raw material in the industry of the phosphoric acid and of the phosphates is used a product obtained through ignited and grinding of degelatinated bones, which analysis also, requires the determination of calcium and phosphorus.

The present work presents analytical schemes suggested for the determination of calcium and phosphorus taking in mind the fact the degree of precision and accuracy dictates the degree of admission of the working methods. It is evident that for routine analyses, admitting a precision of about 5 % can be used solid sample which are submitted to emission spectrography analysis (1), or X-ray fluorescence (2). For well

* Manuscript received 21 Iuli 1976

equipped laboratories determinations using atomic absorption spectrography, can be performed (3), (4).

Determinations using gravimetric methods are generally laborious and susceptible to errors, owing to the contamination with other ions present in solution. This fact imposes a previous removal of the interfering cations and as a consequence the time is prolonged.

The methodes presented for the determination of calcium and phosphorus are selected based on the experimental researches which lead to a good precision. The determination of these elements can be performed simultaneously or after their separation. The method applied hangs on the proportion of the considered elements in the sample. For a content of calcium and phosphorus in the order of decigrams (corresponding to more than 10 %), the determination was performed volumetrically-complexonometrically in the same sample. The method is based on the principle that the phosphate ion passes into sparingly soluble precipitate MgNH_4PO_4 , on adding a know excess of magnesium solution when NH_3 and NH_4Cl are present in solution. This excess is titrated together with calcium with a 10^{-2} M solution of EDTA (5). The precipitate is filtered trough a filtering crucible and after washing with a NH_4NO_3 solution is dissolved in diluted HCl in the same baker in wich the precipitation was performed. A known volume of 10^{-2} M EDTA solution is added, is neutralized with NH_3 in the presence of methyl-red, a buffer (NH_3 — NH_4Cl) is added and the excess titrated with a Mg^{2+} solution of known title. For both titrations eryochrome black T (1 : 100 NaCl) is used for indicator. 1 cm^3 10^{-2} M EDTA solution corresponds to 0.7097 mg P_2O_5 and 0.4008 mg Ca. For milligrams and micrograms content of calcium and phosphorus a previous separation is necessary before the determination of these elements.

A rapid method of separation leading to very good results is based on the use of ionic exchangers resins. The ionic exchanger are used for the retention of different heavy cations on cationits from weak acid solutions as well as for the retention of the PO_4^{3-} ion on anionits followed by the elution with 1 M NO_3H (6). For the separation the smaller quantities or traces the method described by Isitovick and coworkers, is used (7).

The separation of calcium from other cations coexisting in the sample extracted from the cationits or in the effluent collected from the anionits is realised using the method decribed by Corless (8). In this method the samples containing calcium and phosphorus are dissolved in a minimum quantity of 2 M HCl. When Fe and Al are present, they are precipitated with NH_3 to avoid contamination. The evaporated filtrate is dissolved in 0,1 M HCl and transfered on a column with cationic exchanger (Dowex 50W—XS, 200—400 mesh) and calcium is eluted with 2M HCl. If necessary, the passage on a column with ionic exchanger is repeated. The obtained sample contains calcium only. An other method allowing the separation of calcium from phosphorus and all the while from the trivalent elements: Fe, Al and Cr, is based on the different solubility of the phosphates of these elements in acetic buffer medium

at pH-5. On introducing a FeCl_3 solution, the whole phosphate quantity will precipitate on boiling as basic iron phosphate, which can be separated by filtration. Calcium can be determined afterwards by means of optical, gravimetric or volumetric methods.

The spectrophotometric method for the calcium determination is based on the use of colour reagents like murexide (9), glyoxal-bis-(2-hydroxyamil) (10) and others. Vary good results on the calcium determination are obtained with the flamephotometric method (11).

The most recommended method for the gravimetric determination of calcium is based on its precipitation like oxalate in homogenous medium, through the hydrolysis of urea on heating and the determination in the form of oxalate monohydrate.

But more commonly used are the titrimetric methods with the complexones as titrants. In this case, a large number of indicators (dyes) has been studied (12). In this manner the microdetermination of calcium in fertilizer, has been realised. (13).

In on experimental researches, we have determined calcium with a 10^{-2}M EDTA solution, using like indicator murexid, in the presence of 2m NaOH or calcone at pH=12.5 realised with NaOH 4M.

The PO_4^{3-} ion extracted from the column with ionic exchangers is totally formed like H_3PO_4 . This can be determined through gravimetric volumetric, or spectrophotometric methods.

On applying the gravimetric method as precipitating reagents for the PO_4^{3-} ion are used: ammonium molybdate leading to the formation of $(\text{NH}_4)_3 [\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_4]$ in nitric acid medium or magnesian mixture ($\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) leading to the formation of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ammoniacal medium. Both precipitates can be weighed as such, the last can be ignited between 560–850°C to obtain $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

The efficient volumetric method for the determination of H_3PO_4 uses EDTA as titrant. The method is indirect because the PO_4^{3-} ion is precipitated as MgNH_4PO_4 on adding $\text{Mg}(\text{II})$ solution a known quantity, in $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ medium and titration of $\text{Mg}(\text{II})$ excess with EDTA (14).

For a sample with a 5–25 mg. PO_4^{3-} content, the excess $\text{Mg}(\text{II})$ is titrated without filtering the precipitate. For a content higher than 350 mg. P_2O_5 , the filtration of the precipitate is necessary: after washing is dissolved in 1 m HCl. An excess of EDTA solution of known titre is introduced, the sample is neutralised and afterwards titrated with 10^{-2}M $\text{Mg}(\text{II})$ solution. In both cases the eryochrome black T indicator and buffer $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ solution are used. 1 cm³ EDTA 10^{-2}M corresponds to 0.7097 mg. P_2O_5 .

Among the spectrophotometric methods a large group of determinations for the phosphoric ion is based on the reduction to molybdenum blue of the heteropolyacid of ammonium phosphomolibdat.

This reduction can be performed with different reducing reagents in certain working conditions.

An other method frequently used is based on the determination of the PO_4^{3-} ion in the phosphovanadomolybdate form. The determina-

tion is performed in a 100 cm³ volumetric flask in which are introduced: the sample and after the neutralisation 20 cm³ HNO₃(1:2), 10 cm³ 2,5 % NH₄-metavanadate and 10 cm³ 5 % ammonium molybdate; after completion to the mark, 15 min. later photocolorimetry after completion to the mark, 15 min. later photocolorimetry is executed using a 410 mμ filter.

On experimental results on analysing samples containing phosphorus and calcium, are to be seen in table I. The methods are applied conforming with the content of the considered elements in the material

Table I

Sample taken in analysis	Data in the literature		Simultaneous determination (complexonometric-method)		Ca %		P ₂ O ₅ %		
					Determined after separ. on Dowex 2	Determined after separ. with Fe ₃ Cl ₃	After separation on column with Dowex 2		
	Ca %	P ₂ O ₅ %	Ca %	P ₂ O ₅ %			gravimetric	volum.	colorim.
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O MERCK p.a.	15.87	56.35	16.07	56.80	15.49	15.81	56.99	56.25	...
Flour of bones	38.50	30.92	38.25	29.04	37.84	37.82	29.45	28.90	...
Milk powdered	1.26	2.34	1.25	2.14	1.42	1.64	...	2.71	2.64
Liquid sample of soluble phosphate		...	4.86	28.04	3.95	4.02	27.45	28.00	

analysed. It can be concluded, that the proposed methods were selected, the results are agreeing and satisfactory for the monocalcic phosphate Merck p.a. analysed for verification as well as for the different samples: flour of bones, powdered milk and liquid sample of soluble phosphate, the last have been analysed after complete evaporation and redissolution in water.

Department of Analytical Chemistry

Politechnical Institutul „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. Zinko T., H. *Spectrochem. Analysis of Solutions* G.L. Clark Ed. The Encyclopedia of Spectroscopy. Reinhold, New York, 1960. p. 297-307.
2. Mc. Kinney C.N., Rosenberg A.S., *Advan X-Ray Anal.* 13, 125 (1970)
3. Walsh A., *Spectrochim. Acta* 7, 108 (1955)
4. Snighal K.G., Banerjee G.R., *Tehnology* 5 (3), 239 (1968)
5. Huditz F., Flashka H., *Z. Anal. Chem.* 135, 333 (1952)
6. Sandell E.B., Kolthoff J.M., *Anal. Chem.* 11, 90 (1939)

7. *Isitovick I.K., Gaiducova H.G., Anal. Chem. 43, (5), 68R (1971)*
8. *Corless J.T., Wnidrester J.W., Treatise on Analyt. Chem. Ed. Kolthoff J.M., Elving P.J. II. 49, 145.*
9. *Hunter G., Analyst 97, 233 (1972)*
10. *Rains T.C., Zittel H.E., Ferguson M., Talanta 10, 36 (1963)*
11. *Bennewitz R., Tanzer T., Mikhrochim Acta 1959, p. 835*
12. *Kar K.J., Singh G., Mikrochim Acta 2, 383 (1969)*
13. *Walser M., Anal. Chem., 32, 711 (1960)*
14. *Welcher F.J., The Analytical Uses of DETA, Princenton 1958.*

Determinarea fosforului și calciului din fosfați

Lucrarea prezintă metode pentru determinarea fosforului și calciului. Procedeele selectate, bazate pe cercetări experimentale aplicate pe diverși produși, au condus la rezultate foarte bune. Schemele propuse pentru analiză conțin determinări efectuate în mod simultan sau după separarea celor două elemente.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 66.043.5

FORMAREA ȘI STABILITATEA $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ ȘI A $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ *

I. TEOREANU, MARCELA MUNTEAN și MARIA BUCUR

În lucrarea de față se examinează formarea și stabilitatea spurritului — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ — și a spurritului sulfuric — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ — atât în prezența cit și în absența unor adaosuri mineralizatoare. Lucrarea prezintă importanță practică avînd în vedere faptul că, atât spurritul cit și spurritul sulfatic pot forma inele în cuptoarele rotative de clincher împiedicînd buna funcționare a lor.

Introducere

Spurritul — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ — a fost evidențiat pentru prima dată de către Spurr (1907). Structura sa cristalografică a fost determinată de Smith [1], mult mai tirziu (1960); celula de bază a spurritului este monoclinică, cuprinzînd 4 $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ și avînd parametrii $a = 10,49 \text{ \AA}$, $b = 6,705 \text{ \AA}$, $c = 14,16 \text{ \AA}$ și $\gamma = 101^\circ 19'$. Pentru sinteza spurritului într-una din formele sale polimorfe au fost folosite diferite metode (v. [2—5]). Prezența spurritului a fost semnalată și în compoziția inelelor din cuptoarele rotative de clincher, alături de spurritul sulfatic (favorizînd formarea acestora) [6,7], precum și în depunerile din cuptoarele de var cu două cuve [8].

Spurritul sulfatic — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ — a fost semnalat ca fază formată în sistemul $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4$ (v. [9]), avînd o structură înrudită cu cea a apatitei și a silicocarnotitului [8]. Asemănarea structurii spurritului sulfatic cu cea a silicocarnotitului a fost pusă în evidență prin analize roentgenografice. Așa cum s-a arătat, a fost identificat și în inelele formate în cuptoarele rotative de clincher și în lipiturile cuptoarelor de var, formarea sa fiind favorizată de prezența sulfului în materiile prime sau în gazele de ardere [7, 8, 10, 11].

Ținînd seama de importanța formării spurriților pentru funcționarea cuptoarelor industriale, în lucrarea de față este examinată formarea și stabilitatea acestora în sistemul $\text{CaCO}_3-\text{SiO}_2$, respectiv în sistemul $\text{CaCO}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4$, cu și fără microadaosuri de săruri.

Condiții experimentale

S-au folosit, ca materii prime, carbonat de calciu, silicagel și sulfat de calciu chimic puri. Ca microadaosuri s-au utilizat fluoruri (MgF_2 , CaF_2 , BaF_2) și cloruri (LiCl , NaCl , KCl). S-au sintetizat probe etalon, probe cu 0,5 % și 1,5 % CaF_2 , precum și probe cu MgF_2 , BaF_2 , LiCl , NaCl

* Manuscris predat redacției la data de 16 aprilie 1976

și KCl, dozate astfel încât cantitatea de fluor sau clor introdusă în sistem să fie egală cu cea corespunzătoare fluorului adus de 0,5 % CaF_2 . Amestecurile inițiale au fost arse, într-un cuptor electric (cu atmosferă obișnuită), la 800°, 850°, 900°, 950°, 1000°, 1100° și 1200°, cu menținere la temperatura maximă timp de o oră. Pe probele arse s-au făcut determinări de oxid de calciu nelegat în produșii de interacție (CaO_{lib}) și — prin selecție — analize roentgenografice; pe unele amestecuri brute s-au efectuat analize termice diferențiale.

Rezultate experimentale și interpretarea lor

Toate determinările făcute au avut drept scop urmărirea formării spurritului sau spurritului sulfatic în sistemele examinate și influența adaosurilor folosite asupra acestui proces.

Rezultatele referitoare la CaO_{lib} sînt prezentate în fig. 1 și 2. Ele au fost prelucrate luînd ca mase de referință amestecurile corespunzătoare spurritului respectiv spurritului sulfatic fără adaosuri, arse la 850°.

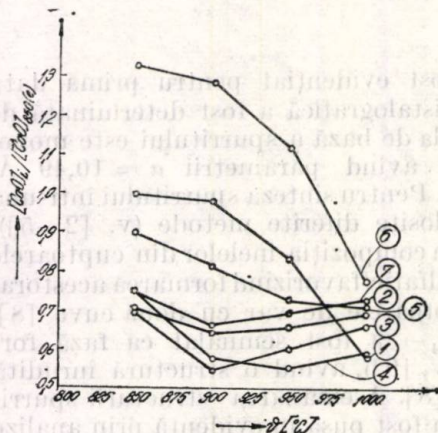


Fig. 1 — Variația raportului $(\text{CaO})_{\text{lib}}/(\text{CaO})_{850(e)}$ funcție de temperatură pentru spurrit(1) și pentru spurrit cu adaos de 0,5 % CaF_2 (2); 0,4 % MgF_2 (3); 1,13 % BaF_2 (4); 0,26 % LiCl (5); 0,4 % NaCl (6); 0,86 % KCl (7).

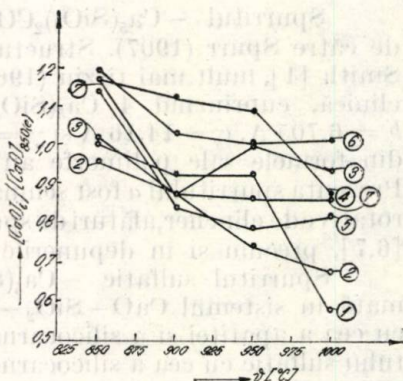


Fig. 2 — Variația raportului $(\text{CaO})_{\text{lib}}/(\text{CaO})_{850(e)}$ funcție de temperatură pentru spurritul sulfatic(1) și pentru spurritul sulfatic cu adaos de 0,5 % CaF_2 (2); 0,4 % MgF_2 (3); 1,13 % BaF_2 (4); 0,26 % LiCl (5); 0,4 % NaCl (6); 0,86 % KCl (7).

Faptul că în cazul unor mase cu adaosuri apar valori minime ale raportului $(\text{CaO})_{\text{lib}}/(\text{CaO})_{850(e)}$ pentru temperaturi intermediare de ardere, reprezintă o dovadă a formării spurritului; creșterea conținutului în CaO_{lib} la temperaturi mai mari de sinteză decât cea corespunzătoare minimului semnalat indică descompunerea spurritului cu punerea în libertate a unor cantități de oxid de calciu.

Roentgenografic s-a pus în evidență prezența clară a spurritului și spurritului sulfatic în anumite intervale de temperatură, pentru majoritatea maselor mineralizate. Această constatare este ilustrată în fig. 3 pentru amestecuri cu 0,5 % CaF_2 .

Analizele termodiferențiale evidențiază deplasarea proceselor care au loc în masele supuse arderii către temperaturi mai mici, atunci cînd

se folosească adaosuri mineralizatoare; se constată, de asemenea, funcție de natura mineralizatorului și proporția acestuia, efecte termice suplimentare (mai importante în cazul CaF_2 , MgF_2 și LiCl și când proporția de mineralizator este mai mare); astfel, aceste efecte devin evidente dacă se compară, de pildă, curba A.T.D. a amestecului etalon a spurritului cu cea corespunzătoare amestecului $(2\text{SiO}_2 + 5\text{CaCO}_3) + 1,5\% \text{CaF}_2$ — fig. 4; formarea spurritului este evidențiată de efectul termic corespun-

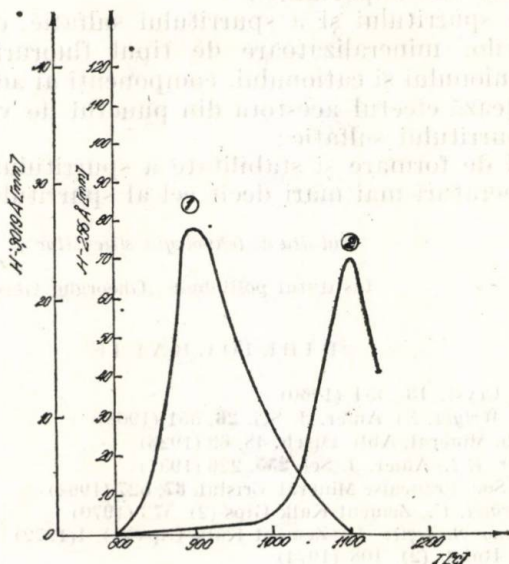


Fig. 3 — Variația intensității liniilor principale ale spurritului ($d = 3,019 \text{ \AA}$) și spurritului sulfatic ($d = 2,56 \text{ \AA}$) pentru amestecurile: 1-spurrit cu adaos de $0,5\% \text{CaF}_2$ și 2-spurrit sulfatic cu adaos de $0,5\% \text{CaF}_2$.

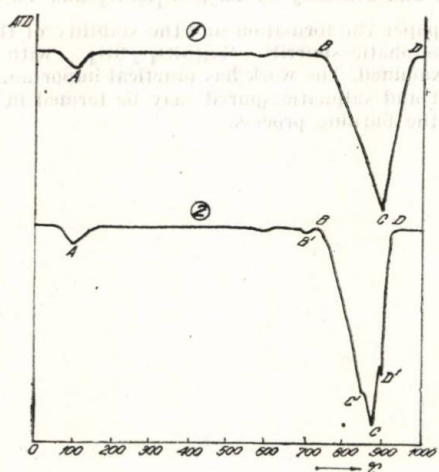


Fig. 4 — Curbele A.T.D. efectuate pe amestecuri corespunzătoare spurritului (1) și spurritului cu adaos de $1,5\% \text{CaF}_2$ (2).

zător punctului C' (840°C), iar cel al descompunerii sale de efectul termic corespunzător punctului D' (900°C). Astfel de constatări se fac și în cazul spurritului sulfatic.

Concluzii

Din datele experimentale examinate în această lucrare, rezultă următoarele concluzii mai importante :

- a) formarea spurritului și a spurritului sulfatic este favorizată de prezența adaosurilor mineralizatoare de tipul fluorurilor și clorurilor;
- b) natura anionului și cationului, componenți ai adaosurilor mineralizatoare, influențează efectul acestora din punctul de vedere al formării spurritului și spurritului sulfatic;
- c) domeniul de formare și stabilitate a spurritului sulfatic este deplasat către temperaturi mai mari decât cel al spurritului.

Catedra de tehnologia silicaților și a compuşilor oxidici

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Smith, J.V., Acta Cryst. **13**, 454 (1960)
2. Sheperd, E.S. (vezi Wright, E), Amer. J. Sci. **26**, 551 (1908)
3. Eitel, W., Neuse Jb. Mineral. Abh. Dtsch. **48**, 63 (1923)
4. Tuttle, O.F., Harker, R.I., Amer. J. Sci. **255**, 226 (1957)
5. Courtault, B., Bul. Soc. Francaise Mineral. Cristal. **87**, 527 (1964)
6. Scholze, H., Hildebrand, U., Zement Kalk Gips (2), 573 (1970)
7. Locher, F.W., Sprung, S., Ogitz, D., Zement Kalk Gips (1), 1(1972)
8. Troyer, J., Radex Rund. (2), 108 (1974)
9. Gull, W., Smith, M. A. Trans. Brit. Ceram. Soc. **66** (8), 337 (1967)
10. Sundin, N., Peterson, D. Radex. Rund. (2), 100(1960)
11. Pryce, M. W., Miner. Mag. **38** (300), 968(1973)

Formation and Stability of $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ and $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$.

In the present paper the formation and the stability of the spurrit — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{CO}_3$ — and of the sulphatic spurrit — $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \text{SO}_4$ — with and without mineralizers additions was examined. The work has practical importance, taking into consideration that, the spurrit and sulphatic spurrit may be formed in the rings in clinker furnances, disturbing the burning process.

C.Z. : 547.566.1/66.094.3

ANALIZA PRIN SPECTROFOTOMETRIE ÎN I.R. A PRODUSILOR CE REZULTĂ ÎN PROCESUL DE OXIDARE A IZOPROPILBENZENULUI*

ORTANSA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, V. PĂRĂȘANU

S-a elaborat o metodă pentru determinarea compoziției oxidatului concentrat de izopropilbenzen prin spectrofotometria de absorbție în infraroșu.

Sistemul analizat a fost format din produși oxidați: hidroperoxidul de izopropilbenzen, dimetilfenilcarbinolul, acetofenona și acidul benzoic în prezența izopropilbenzenului neoxidat.

Ca solvenți s-au folosit tetraciorura de carbon și izopropilbenzenul. Precizia metodei este de $\pm 2\%$ și poate fi folosită pentru controlul interfazie în procesul de fabricare a fenolului și acetonei.

În procesul industrial de fabricarea fenol acetonei, una din fazele principale o constituie oxidarea izopropilbenzenului (IPB) la hidroperoxid de izopropil benzen (HPIPB). În acest proces se mai obțin în cantități variabile dar în limite restrinse și alți produși de oxidare, dintre care în „oxidatul concentrat” sînt totdeauna prezenți dimetilfenil carbinolul (DMFC), acetofenona (AF) și uneori în cantități foarte mici acidul benzoic (AB) și izopropil benzenul neoxidat.

Controlul interfazie și conducerea procesului tehnologic în general implică determinări rapide și destul de precise ale componentelor produsului de „oxidat concentrat”. În literatura de specialitate sînt prezentate unele metode fizico chimice de analiză referitoare la produși oxidați din sistemul ce rezultă în procesul de oxidare a IPB, dar unii din componenții respectivi se analizează în prezența altor compuși oxidați și neoxidați decît cei existenți în acest sistem (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Metoda de analiză propusă de autori se referă la analiza cantitativă a principalelor substanțe existente în concentratul oxidat și anume HPIPB DMFC și AF, în prezența izopropil benzenului, prin spectrofotometrie de absorbție în I.R.

Principiul metodei. Pentru determinarea cantitativă a celor patru componenți s-au folosit următoarele benzi de absorbție în IR: 12,03 μ pentru HPIPB, 9,55 μ pentru IPB, 11,65 μ pentru DMFC și 5,95 μ pentru AF. În cazul apariției acidului benzoic în sistem, s-au folosit benzile de la 5,97 μ pentru AF și de la 5,87 μ pentru AB.

Specterele de absorbție au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru de absorbție în IR, cu dublu fascicol și rețea de difracție. S-a lucrat în cuve de NaCl cu grosimea de 0,05 și 0,2 mm iar ca solvenți s-au folosit IPB și tetraciorura de carbon p.a.

* Manuscris predat redacției la data de 20 noiembrie 1973

Determinarea coeficienților de extincție s-a făcut înregistrând spectrele de absorbție a celor patru componenți în trei amestecuri sintetice în concentrațiile prezentate în tabelul 1.

Concentrațiile amestecurilor expuse în tabelul 1 sînt apropiate sau egale cu valorile medii ale celor patru componenți în probele industriale de analizat.

Tabelul 1

Nr.	H.P.I.P.B.		D.M.F.C.		A.F.		I.P.B.	
	C %	ϵ	C %	ϵ	C %	ϵ	C %	ϵ
1	83,9790	0,706	6,0186	2,077	1,0006	9,501	9,0018	1,520
2	81,7163	0,713	7,1704	2,092	1,0018	10,280	10,1115	1,482
3	85,9759	0,790	5,0095	1,936	1,0015	10,480	8,0131	1,621
	ϵ mediu = 0,736		2,035		10,087		1,541	

Înregistrarea spectrului de absorbție a HPIPB s-a făcut în domeniul 11–14 μ avînd ca referință IPB pur. S-a dus o tangentă paralelă cu caroiul la 11,25 μ , baza maximului de absorbție, și s-a citit numărul de diviziuni cuprins între tangenta și maximul de absorbție de la 12,03 μ (fig. 1a). Tangenta nu se duce la 12,7 μ , așa cum este indicat în literatura de specialitate deoarece în cazul în care există în sistem AB rezultatele sînt influențate — coeficienții de extincție s-au calculat cu formula clasică $D = \epsilon C$ în care: D reprezintă numărul de diviziuni, C , concentrația iar ϵ coeficientul de extincție.

Înregistrarea spectrului IPB s-a făcut în cuve identice cu cele folosite în cazul precedent. Spectrul de absorbție s-a înregistrat în domeniul 9–10 μ folosind ca referință o fereastră de Na Cl. S-a trasat linia de bază între 9,45 μ și 9,6 μ și la lungimea de undă de 9,55 μ se citește numărul de diviziuni cuprins între linia de bază și maximul de absorbție (fig. 1b).

Soluțiile pentru determinarea coeficientului de extincție a DMFC s-au înregistrat în domeniul 11–12 μ avînd ca referință o fereastră de

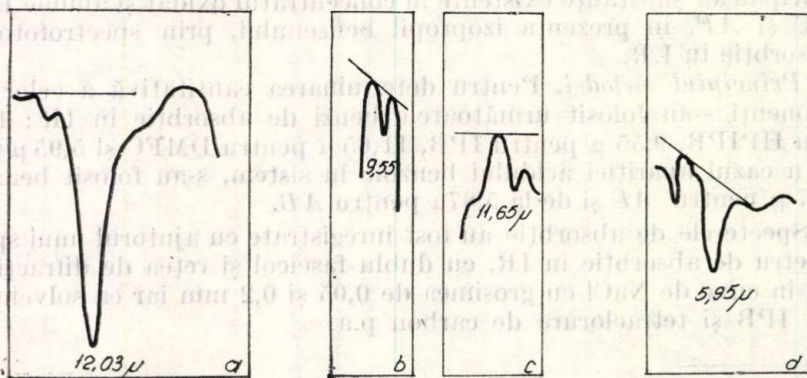


Fig. 1

NaCl; s-a dus tangenta de bază la $11,55\mu$ și s-a citit numărul de diviziuni la maximul de la $11,65\mu$ (fig. 1c).

Spectrul AF s-a înregistrat în aceleași condiții ca mai sus, avind ca referință o soluție de tetraclorură de carbon și IPB. Tangenta de bază s-a dus între $5,7-6,1\mu$ și citirile s-au făcut la maximul de absorbție de la $5,95\mu$ (fig. 1d).

Analiza probelor curente s-a făcut în curbe de NaCl de aceeași grosime, $0,05\text{ mm}$. S-a înregistrat inițial spectrul în domeniul $9-10\mu$ cu referință fereastră de NaCl, s-a citit numărul de diviziuni la $9,55\mu$ și s-a calculat apoi conținutul de IPB cu relația $D = \epsilon c$.

Se prepară apoi o soluție de 30% probă de analizat în IPB și se înregistrează spectrul de absorbție în domeniul $11-13\mu$ cu referință IPB pur. Se citește numărul de diviziuni dintre tg la $12,7\mu$ și maximul de la $12,03\mu$ și se calculează conținutul în IPB. Rezultatul real se obține prin corectare în raport cu diluția.

Soluția diluată se înregistrează în continuare în domeniul spectral $11-12\mu$ dar într-o cuvă de NaCl de $0,2\text{ mm}$ cu referință NaCl. Se citesc diviziunile (D), la maximul $11,65\mu$ față de tg. la $11,55\mu$, și se calculează conținutul de DMFC. Rezultatul obținut se corectează în raport cu diluția probei.

Aceeași soluție diluată se înregistrează în cuva de NaCl de grosime $0,2\text{ mm}$ cu referință o soluție de CCl_4 și IPB în proporție de $1:3$ volume, în domeniul spectral $5-6,5\mu$. Se trasează linia de bază între $5,8-6\mu$ și se citește înălțimea maximului la $5,99\mu$. Concentrația în acetofenonă se determină ca și în cazurile precedente.

Precizia metodei s-a determinat prin analiza repetată de 10 ori a unei probe cu cei patru componenți în concentrații cunoscute, rezultatele fiind expuse în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2 se observă că pentru probe cu o concentrație de 85% HPIPBB eroarea determinărilor este de $\pm 0,7\%$, la concentrația de 7% DMFC eroarea este de $\pm 0,4\%$, la un conținut de $1,5\%$ acetofenonă eroarea este de $\pm 0,2\%$, iar pentru 5% cumen se poate determina concentrația cu $\pm 0,5\%$ eroare.

Tabelul 2

Nr. crt.	C % HIPPB	C % DMFC	C % AF	C % IPB
1	85,4	6,9	1,4	5,1
2	85,3	6,6	1,2	6,0
3	85,3	6,9	1,5	5,1
4	86,2	7,1	1,6	6,0
5	86,2	7,0	1,6	5,3
6	86,5	7,2	1,5	5,4
7	85,1	7,4	1,2	5,0
8	85,4	7,2	1,4	5,5
9	85,1	7,3	1,4	5,0
10	85,0	7,0	1,3	5,1

Eroarea totală nu poate fi în nici un caz mai mare de $\pm 2\%$. În cazurile particulare când în sistem apar și cantități foarte mici de acid benzoic (AB), determinarea concentrației acetofenonei prin metoda prezentată mai sus dă rezultate eronate.

În acest caz metoda de analiză se completează cu o variantă Lambert — Beer.

Concentrațiile de AB și AF în soluție de HIPB folosite ca etaloane pentru determinarea coeficienților de extincție ai AB și AF sint prezentate în tabelele 3 și 4.

Ca maxime analitice s-au folosit pentru AB maximum de la lungimea de undă $5,97\mu$ iar pentru AF cel de la $5,875$.

Tabelul 3

Etalon	Acid benzoic					HPIPB
	C %	$E_{5,875}$	$E_{5,970}$	$\varepsilon_{5,875}^{AB}$	$\varepsilon_{5,970}^{AB}$	gr %
1	0,795	0,098	0,097	0,123	0,122	99,20
2	0,990	0,125	0,114	0,126	0,115	99,01
3	1,180	0,147	0,120	0,124	0,101	98,82

$$\bar{\varepsilon}_{5,875}^{AB} = 0,124; \quad \bar{\varepsilon}_{5,970}^{AB} = 0,112$$

Tabelul 4

Etaloane pentru calculul coeficienților de extincție ai acetofenonei

Etalon	Acetofenonă					HPIPB
	C %	$E_{5,875}$	$E_{5,970}$	$\varepsilon_{5,875}^{AF}$	$\varepsilon_{5,970}^{AF}$	gr %
1	1,202	0,025	0,160	0,020	0,133	98,79
2	1,390	0,025	0,193	0,018	0,131	98,61
3	1,626	0,040	0,213	0,024	0,130	98,37

$$\bar{\varepsilon}_{5,875}^{AF} = 0,030 \quad \bar{\varepsilon}_{5,970}^{AF} = 0,131$$

Probele de analizat s-au diluat în tetraclorură de carbon în raport 1 : 1 și s-au înregistrat spectrele de absorbție în domeniul $5 - 6,5\mu$. S-au citit extincțiile la cele două lungimi de undă și cu sistemul de ecuații (1) s-au determinat concentrațiile C^{AB} și C^{AF} .

$$E_{5,875} = \varepsilon_{5,875}^{AB} \cdot C^{AB} \cdot d + \varepsilon_{5,875}^{AF} \cdot C^{AF} \cdot d$$

$$E_{5,97} = \varepsilon_{5,970}^{AB} \cdot C^{AB} \cdot d + \varepsilon_{5,970}^{AF} \cdot C^{AF} \cdot d \quad (1)$$

Erorile cu care se determină concentrațiile în această variantă nu depășesc pe cele prezentate anterior.

Metoda de analiză expusă este operativă și deși sistemul de analizat este complex și unele din concentrații sint mici, metoda este precisă,

se realizează cu consumuri mici de reactivi clasici, și în concluzie este adecvată pentru controlul calității concentratelor oxidate de I.P.B.

Catedra de chimie fizică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. A. Sechkarev, A.A. Il'inyek, Spektrosk. Tr. Sib Soveshch, 4, 80, 1965.
2. O. Exner, E. Svatek, Collect. Czech Chem. Commun. 36 (2), 543, 1971.
3. Laurence Cristian, Wojtkowisk Bruno, Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 3870, 1971.
4. Laurence Cristian, Wojtkowisk Bruno, Bull. Soc. Chim. Fr. 11, 3874, 1971.
5. V.A. Terentiev, N.K. Stiveli, V.L. Antonovski-Zh. Prikl. Spetrok. 5, (4), 463, 1966.
6. V. Părășanu, I. Hoge, L. Csomontany — Chimie Analitique. 52, 12, 1970.

I.R. Spectrophotometry Analysis of the Resulting Products During the Oxidation Process of Isopropylbenzene

An infrared spectrophotometry method for the determination of the oxidized products composition in the isopropylbenzene concentrate was elaborated.

In the analysed system there were to be found the following oxidized products: isopropylbenzen hydroperoxid, dimetyl-phenylcarbinol, acetophenone and benzoic acid in the presence of the unoxidized isopropylbenzene.

The carbontetrachloride and isopropylbenzene were used as solvents.

The accuracy of the method is $\pm 2\%$ and it may be used in the interphasic control of the manufacturing process of phenol and acetone.

C.Z.: 541.138.2: 669.715

OBȚINEREA STRATURILOR DE OXID DIRECT COLORATE PRIN OXIDAREA ANODICĂ A ALIAJELOR DE ALUMINIU*

Lya BLUM LAZĂR, GH. STAN

În lucrare se urmărește stabilirea condițiilor optime de lucru și a caracteristicilor filmului de oxid cu o colorație proprie obținut prin oxidarea anodică a aliajelor de aluminiu utilizând un electrolit format dintr-un amestec de acizi formic, maleic și oxalic.

Electrolitul studiat necesită un consum specific de energie mai scăzut și prezintă o stabilitate mai mare comparativ cu electrolizii pe bază de acid sulfosalicilic.

Aliajele de aluminiu acoperite prin oxidare anodică cu straturi de oxid autocolore și-au găsit largi aplicații în industria optică, electronică, automobilelor, aviației, arhitectură, datorită atât greutateii specifice mici a aluminiului cât și proprietăților deosebite ale stratului de oxid și anume rezistență ridicată față de radiațiile solare și agenții atmosferici, duritate mare și rezistență la uzură remarcabilă.

Procedeele de oxidare anodică prin care se obțin straturi de oxid cu o colorație proprie se caracterizează prin faptul că oxidarea se efectuează în electrolizi de o compoziție deosebită și în anumite condiții experimentale, care permit ca elementele de aliere ale aluminiului și produsele colorate rezultate din descompunerea electrolitului în timpul procesului să fie încorporate în stratul de oxid (1,2). Aceasta explică formarea unor acoperiri cu o colorație mai stabilă și uniformă decât cele obținute prin impregnare cu un colorant organic sau anorganic. Majoritatea acestor procedee, care s-au dezvoltat mai ales în ultimii ani, utilizează aliaje de aluminiu în care predomină ca elemente de aliere Si, Mg, Mn și o gamă largă de electrolizi, care cuprinde în special acizii sulfonici aromatici (acidul sulfosalicilic, acidul sulfoftalic) și acizii sulfuric, oxalic, maleic, formic, tartric în diferite amestecuri (3—23). Cercetările efectuate asupra acestor electrolizi au arătat că prezintă o putere de dizolvare mică, dar pot totuși dizolva stratul barieră format, deci permit creșterea stratului de oxid, numai că acțiunea de atac este redusă, ceea ce conduce la formarea acoperirilor groase, compacte, cu o porozitate redusă (17, 18). Poziția acestor electrolizi față de electrolizii obișnuiți utilizați la oxidarea aluminiului se poate urmări din curbele care reprezintă variația tensiunii în timp în cursul procesului de anodizare (Fig. 1) (18). În timpul creșterii peliculei, concomitent cu intensificarea culorii, este necesară o creștere progresivă a tensiunii pentru aceeași densitate de curent.

În această lucrare am urmărit stabilirea condițiilor optime de lucru și a caracteristicilor filmului de oxid obținut prin oxidarea anodică a aliajelor de aluminiu AlMg₂ și AlSi₂MgMn utilizând un electrolit compus

* Manuscris predat redacției la data de 26 februarie 1974

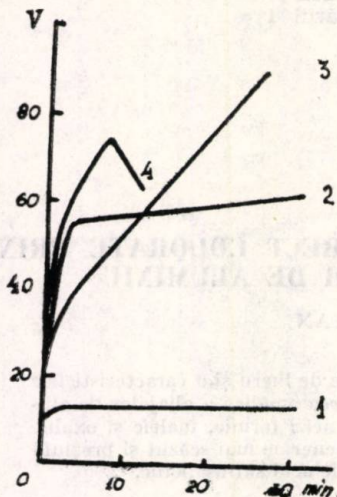


Fig. 1. Variația tensiunii în timp în procesul de anodizare.

- 1) electrolit cu putere de dizolvare mare;
- 2) electrolit cu putere de dizolvare mijlocie;
- 3) electrolit cu putere de dizolvare mică (formează structuri cu o colorație proprie);
- 4) electrolit cu putere de dizolvare aproape nulă (formează numai stratul barieră).

dintr-un amestec de acid formic, maleic și oxalic și aprecierea rezultatelor comparativ cu cele obținute prin aplicarea procedeelor „Kalkolor” și „Veroxal” (1, 3, 5, 6, 18, 21)

Partea experimentală

Pentru oxidarea aluminiului s-a utilizat un dispozitiv obișnuit de electroliză cu o celulă construită din OL 38 căptușită cu plumb și prevăzută cu o manta de răcire. Drept catozi s-au folosit plăci dintr-un aliaj de Pb 93 % cu Sb 7 %. Ca anodi s-a lucrat cu $AlMg_5$ (Mg 4,8–5,5 %; Si 0,5 %; Mn 0,3–0,5 %) și cu $AlSi_1MgMn$ (Mg 0,5–1 %; Si 0,5–1,5 %; Mn 0,2–1 %). Raport anod : catod de 1 : 1.

Plăcile din aliaj de aluminiu au fost în prealabil degresate cu benzină și apoi într-o soluție alcalină cu următoarea compoziție : hidroxid de sodiu 8–12 g/l, fosfat trisodic 40–50 g/l, silicat de sodiu 25–30 g/l la temperatura de 60–70°C, timp de 2–4 minute.

După degresare s-au tratat cu o soluție de acid azotic 20 % timp de 5 secunde la temperatura camerei și apoi după o spălare abundentă cu apă, au fost supuse oxidării anodice.

Grosimea filmului de oxid s-a determinat printr-o metodă nedestructivă cu permascopul EVS–2 d, duritatea cu microdurimetrul Vickers $\pi MT-3$, iar controlul culorii s-a făcut cu spectrofotometrul Beckman DK2A în comparație cu un etalon.

Electrolitul studiat cu compoziția : acid formic 2 %, acid maleic 2 %, acid oxalic 1 %, hidrochinonă 0,5 % se încadrează în grupa electrolitelor autocoloranți datorită prezenței acizilor maleic și oxalic (Fig. 2). Este necesar să se lucreze la tensiuni re-

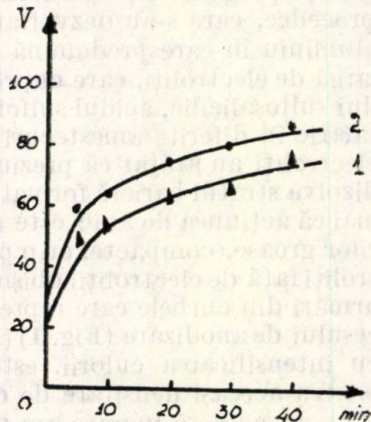


Fig. 2. Variația tensiunii în timp în procesul de anodizare la electrolitul studiat.

1. Densitatea de curent 1 A/dm².
2. Densitatea de curent 2,5 A/dm².

lativ mari (50 V — 90 V), ceea ce conduce la formarea unor straturi compacte și dure, obținându-se o gamă de culori care variază de la cafeniu la cafeniu închis-negru. Acidul oxalic mărește duritatea stratului de oxid, acidul maleic permite intensificarea culorii, iar acidul formic are rolul de a îmbunătăți conductivitatea electrolitului. Hidrochinona acționează ca stabilizator al soluției împiedicând formarea unor produse de descompunere care ar putea altera stratul de oxid format.

S-a urmărit variația grosimii, durității și culorii stratului de oxid în funcție de temperatură, densitatea de curent și timp.

Se constată din datele prezentate (Tabelul 1, Tabelul 2) o scădere a grosimii și durității filmului de oxid cu ridicarea temperaturii, deoarece

Electrolit : Acid formic 2 %
 Acid maleic 2 % Anod : AlMg₅
 Acid oxalic 1 % Temp. : 15°C
 Hidrochinonă 0,5 %

Tabelul 1

Densitatea de curent A/dm ²	Tensiune V	Timp min.	Grosimea filmului μ	Duritate kgf/mm ²	Culoare
1	55—60	15	25	600	cafeniu deschis
1	55—65	30	35	620	cafeniu
1	55—80	60	50	640	cafeniu închis negru
1,5	60—65	15	30	590	cafeniu
1,5	60—70	30	40	610	cafeniu închis
1,5	60—80	60	52	630	cafeniu închis negru
2	65—70	15	33	585	cafeniu
2	65—75	30	45	605	cafeniu închis
2	65—85	60	55	625	cafeniu închis negru
2,5	68—75	15	35	580	cafeniu închis
2,5	68—80	30	47	600	cafeniu închis
2,5	68—90	60	58	620	cafeniu închis negru

creșterea peliculei de oxid este determinată de raportul dintre vitezele a două procese : formarea stratului de oxid și dizolvarea lui în electrolit. La temperaturi mai mari acțiunea de dizolvare este mai intensă, ceea ce determină formarea unor straturi mai subțiri și cu o porozitate mai mare. De aceea pentru a obține pelicule groase, compacte și dure este indicat să se lucreze la temperaturi scăzute și implicit la tensiuni mai mari datorită creșterii rezistenței ohmice a electrolitului.

Durata de oxidare influențează atât grosimea cât și duritatea straturilor de oxid. Cu creșterea timpului de oxidare grosimea și duritatea peliculei cresc până la o anumită valoare limită când acțiunea de creștere și de dizolvare a stratului de oxid devin practic egale.

Tabelul 2

Electrolit : Acid formic 2% Acid maleic 2% Anod : AlMg ₅ Acid oxalic 1% Temp. : 25°C Hidrochinonă 0,5%					
Densitatea de curent A/dm ²	Tensiune V	Timp min.	Grosimea filmului μ	Duritatea kgf/mm ²	Culoare
1	50—55	15	25	600	cafeniu deschis
1	50—60	30	33	615	cafeniu
1	50—75	60	45	635	cafeniu închis
1,5	55—60	15	28	585	cafeniu deschis
1,5	55—65	30	35	605	cafeniu
1,5	55—75	60	45	625	cafeniu închis
2	60—65	15	30	580	cafeniu
2	60—70	30	40	595	cafeniu închis
2	60—80	60	50	615	cafeniu negru

Mărirea densității de curent determină formarea unor straturi de oxid mai groase, dar grosimea limită atinsă de peliculă scade. Duritatea peliculelor formate scade cu creșterea densității de curent, ca urmare a creșterii porozității.

Creșterea tensiunii în timpul electrolizei favorizează formarea straturilor groase, compacte și dure.

Lucrând cu electrolitul menționat și anodi din AlMg₅ se obțin pelicule de oxid colorate de la cafeniu la cafeniu închis — negru în funcție de condițiile de lucru, care determină și dizolvarea stratului format. Apariția culorilor închise este favorizată de o grosime mai mare a stratului, deci de temperaturi scăzute, creșterea timpului de electroliză și densități mari de curent.

Aceleași determinări au fost efectuate utilizând ca anod aliajul AlSi₁MgMn, obținându-se straturi de oxid de grosimi și durități comparabile cu cele obținute pe AlMg₅, dar prezentind culori care variază spre cafeniu deschis datorită conținutului mai ridicat de Mn în aliaj.

Folosind aceleași aliaje s-a urmărit formarea straturilor de oxid din electroliti pe bază de acid sulfosalicilic indicați în procedeele „Kal-kolor” și „Veroxal”.

Din rezultatele obținute se observă (Tabelul 3) că electrolitul studiat permite să se obțină pelicule de oxid de aceeași grosime, duritate și cu o gamă de culori comparabile cu cele obținute prin procedeele menționate, dar prezintă avantajul unui consum specific de energie mai redus și o stabilitate mai ridicată.

Tabelul 3

Electrolit	Acid sulfosalicilic 7 % Acid sulfuric 0,8 % /5/	Acid sulfosalicilic 5 % Acid sulfuric 0,8 % Acid maleic 10 % /6/	Acid formic 2 % Acid maleic 2 % Acid oxalic 1 % Hidrochinonă 0,5 %
Consum specific de energie pentru un strat de oxid cu o grosime de 30 μ kWh/m ²	4,0	5,8	2,25
Timp de oxidare pentru un strat de oxid cu o grosime de 30 μ minute	30	45	15
Duritatea stratului de oxid cu o grosime de 30 μ kgf/mm ²	590	600	590
Stabilitatea soluției (reproducerea culorii)	1 m ² /100 e	2 m ² /100 e	3 m ² /100 e

Concluzii

1. S-au obținut straturi de oxid direct colorate prin oxidarea anodică a aliajelor AlMg₅ și AlSi₁MgMn într-un electrolit cu compoziția: acid formic 2%, acid maleic 2%, acid oxalic 1%, hidrochinonă 0,5%, stabilindu-se condițiile optime de lucru în funcție de influența diferiților factori (temperatură, timp, densitate de curent, tensiune) asupra grosimii, durității și culorii straturilor de oxid formate.

2. Peliculele de oxid obținute pe această cale prezintă grosimi de 25–55 μ , durități în jurul valorii de 600 kgf/mm² și o gamă de culori care variază de la cafeniu la cafeniu închis-negru.

3. Electrolitul studiat necesită un consum specific de energie mai scăzut și prezintă o stabilitate mai mare comparativ cu electrolizii auto-coloranți pe bază de acid sulfosalicilic.

Laboratorul de electrochimie

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Csokan A.P., Metalloberfläche, 23, 4, p. 112, 1969
2. Benninghoff H., Galvanotechnik, 59, 11, p. 892, 1968
3. Krusenstjern A.V., Puhl B., Metalloberfläche, 21, 11, p. 336, 1967
4. *** Brevet englez 962048, iunie 1964
5. *** Brevet francez 1221531, iunie 1960
6. *** Brevet englez 973391, octombrie 1964
7. *** Brevet englez 1099769, ianuarie 1968
8. *** Brevet englez 1023535, martie 1966
9. *** Brevet francez 1549454, decembrie 1968
10. *** Brevet francez 1493055, august 1967

11. *** Brevet SUA 3425918, februarie 1969
12. *** Brevet SUA 3328274, iunie 1967
13. *** Brevet SUA 6608386, decembrie 1966
14. *** Brevet englez 1026609, aprilie 1966
15. *** Brevet francez 1486679, iunie 1967
16. *** Brevet belgian 660867, iulie 1965
17. Paolini G., Alum. Nuova Met. 35, 9, p. 433, 1966
18. Paolini G., Micheletti C., Galvano, 393, p. 740, 1969
19. Bloch E., Galvano, 392, p. 643, 1969
20. Csokan A.P., Galvano 386, p. 231, 1969
21. Wernick S., Pinner R., Die Oberflächenbehandlung von Aluminium Eugen G. Leuze Verlag Saulgau/Württ, Germany, 1969, p. 322-363
22. Herrmann E., Galvanotechnik 62, 10, p. 867, 1971.
23. Benninghoff H., Galvanotechnik 63. 2, p. 122, 1972

The Direct Coloured Oxide Layers Obtained by Anodic Oxidation of the Aluminium Alloys

This paper points out the best work conditions and the characteristics of the proper coloured oxide layer obtained by anodic oxidation of the aluminium alloys. To produce it, an electrolyte is used, made of a mixture of the following: formic, maleic and oxalic acids.

The examined electrolyte needs a more reduced specific consumption of energy and it shows a greater stability compared to sulphursalicylic acid electrolyte.

C.Z.: 676.492

ANTIELECTRIZAREA SUPERFICIALĂ A HÎRTIEI*

TH. BĂDESCU, L. PAPAHAĞI, C. DEBRECZI-POPESCU

Se studiază antistatizarea hîrtiei de tipar pe cale chimică, utilizîndu-se soluții de substanțe care nu modifică proprietățile fizico-chimice și mecanice ale hîrtiei.

Introducere

Din punct de vedere electric, hîrtia se situează la limita dintre starea de corp bun conductor și cea de izolanț. Această comportare a hîrtiei interesează la obținerea ei în fabricile de hîrtie și mai ales la utilizare în tipografii, unde, datorită electrizării hîrtiei apar o serie de inconveniente, cum sînt: aderarea reciprocă a colilor la tăiere, prăfuirea ei, rebuturi la tipărire și fălțuire datorită alimentării și eliminării defectuoase a colilor la mașini, registru nesatisfăcător, producerea de scînteie la mașinile rotative, necesitatea reducerii vitezei de alimentare a mașinilor etc.

Pentru exemplificarea nivelului electrostatic la care poate ajunge hîrtia în condițiile trecerii ei prin mașinile de imprimat, în fig. 1 se reprezintă electrizarea hîrtiei între două grupuri tipăritoare ale unei rotative de tipar adînc [1].

Se constată valori foarte diferite ale intensității cîmpului electrostatic, care poate atinge nivele ridicate (de ex. 16000 V/cm la ieșirea hîrtiei din primul grup de imprimare) iar în unele regiuni apare și inversarea polarității. Existența unor ansamble mecanice puternice în industria poligrafică modernă, cu viteze ridicate și care oferă contactului hîrtiei în mișcare suprafețe multiple favorizează și mai mult fenomenele de mai sus [2, 3].

Eliminarea electricității statice se poate face pe mai multe căi, prezentînd, fiecare, o serie de avantaje și inconveniente. Astfel, în principal, se poate face condiționarea sau ionizarea aerului din încăperile de producție, neutralizarea sau scurgerea direct la pămînt a sarcinilor cu ajutorul unor dispozitive foarte diferite [1, 4, 5, 6, 7], precum și mărirea conductibilității superficiale și de volum a hîrtiei pe cale chimică, metodă asupra căreia vom stărui în prezenta lucrare.

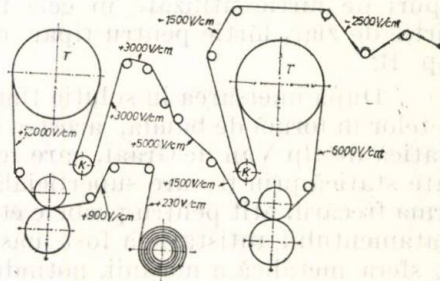


Fig. 1

Antistatizarea chimică a hîrtiei reprezintă o metodă suficient de comodă și eficientă pentru anumite condiții. Acest tratament se poate face încă din faza de pastă sau prin imersarea hîrtiei în soluții convenabil alese. Hîrtia astfel tratată va prezenta caracteristici de ordin electrostatic bine definite, fie prin higroscopicitatea suplimentară ce i se conferă, prin creșterea conductivității sale electrice generale, sau, prin coroborarea acestor caracteristici.

Metodă, interpretarea rezultatelor, concluzii

În literatura de specialitate [8, 9, 10, 11, 12, 13] sînt descrise efectele unor substanțe chimice în combaterea electricității statice a hîrtiei, menționîndu-se necesitatea ca substanța respectivă să conțină cel puțin o grupă hidrofیلă sau transformabilă în acest sens.

În determinările noastre am selecționat substanțe cu efect antistatic accesibile, ajungînd în final la situația recomandării unui număr redus de substanțe în acest scop. Substanțe care să nu provoace modificări ale proprietăților mecanice, fizico-chimice și optice ale hîrtiei și să nu fie corozive pentru mașinile de tipar. Am utilizat metoda imersiei hîrtiei în soluții apoase, metodă care permite selecționarea și tratamentul loturilor de hîrtie care urmează a fi imprimate sau prelucrate în condiții în care apariția electricității statice deranjează în mod evident și în cazul în care hîrtia nu a fost tratată în prealabil, în pastă.

S-au efectuat determinări asupra unor epruvete din principalele tipuri de hîrtie utilizate în cele trei sisteme de imprimare, respectiv: hîrtie de ziar, hîrtie pentru tipar ofset tip A și hîrtie pentru tipar adînc tip B.

După imersarea în soluție timp de 3 minute și uscarea la aer a epruvetelor în formă de bandă, acestea au fost introduse într-o mașină electrostatică de tip Van de Graaf, care realizează încărcarea hîrtiei cu electricitate statică prin frecare superficială. Diferența de potențial rezultată în urma frecării, atît pentru probele etalon netratate cît și pentru cele supuse tratamentului antistatic a fost măsurată cu voltmetrul electrostatic legat la sfera metalică a mașinii, notîndu-se timpul scurs de la pornirea motorului mașinii. S-au utilizat soluții cu concentrații cuprinse între 1—5 %, în scopul obținerii concentrației optime de agent antistatic pentru fiecare sortiment de hîrtie.

Rezultatele obținute se referă la următoarele soluții apoase luate în studiu: amestecuri de amine grase și etoxilate (de tipul NORUST, NORAMIUM și DUOMEEN), alcool polivinilic și substanțe anorganice cu proprietăți higroscopice, respectiv clorură de calciu și clorură de amoniu.

Concomitent cu studierea efectului antistatic al substanțelor folosite s-au efectuat următoarele determinări asupra epruvetelor după metode standardizate, pentru a se constata cum sînt influențate principalele proprietăți ale hîrtiei: încercarea de rezistență la tracțiune, rezistență la îndoire, gradul de alb și capacitatea de absorbție (față de ulei de ricin și xilen).

În fig. 2 se prezintă variația potențialului hîrtiei de ziar, obținută după un minut de la pornirea motorului mașinii Van de Graaf, după imersare în soluțiile aminice indicate în legendă și uscare, la diferite concentrații ale acestora, valoarea maximă a potențialului (limita măsurată de voltmetru) sau depășirea lui corespunzînd unei hîrtii netratate.

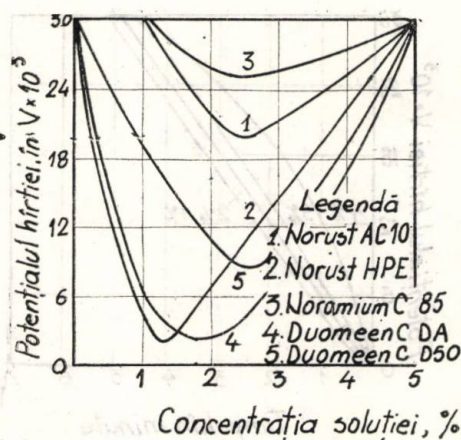


Fig. 2

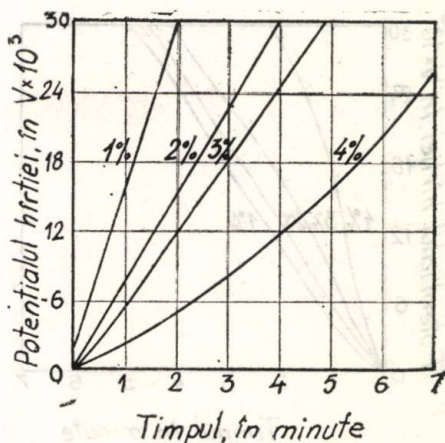


Fig. 3

Celelalte două tipuri de hîrtie au dat pentru scăderea potențialului după tratare valori nesemnificative, ceea ce denotă că la absorbția soluțiilor de mai sus contribuie, în primul rînd, macroporozitatea caracteristică a hîrtiei de ziar, urmată de lipsa satinajului suplimentar (caracteristic hîrtiei pentru tipar adînc) și a materialului de înleiere (adăogat în cantitate ridicată la pasta pentru hîrtia offset). După cum se observă, efectul antistatic se manifestă la concentrații mici ale amestecurilor de amine (1 — 2,5 %). În pofida rezultatelor mulțumitoare obținute pentru hîrtia de ziar, aceste substanțe prezintă cîteva dezavantaje care le fac practic inutilizabile, și anume: miros pătrunzător și neplăcut, coloritul (în majoritatea cazurilor galben-brun) care afectează proprietățile optice ale hîrtiei și, în special, scăderea puternică a rezistenței mecanice, inadmisibilă pentru hîrtia în sul, supusă unei tracțiuni continue în rotativa de ziare.

Determinările efectuate cu alcool polivinilic indigen au dat rezultate comparabile cu cele de mai sus în ceea ce privește scăderea potențialului hîrtiei electrizate, fără inconvenientele semnalate. În plus, după cum se observă în diagramele din figurile 3, 4 și 5 (corespunzătoare, respectiv, hîrtiei de ziar, hîrtiei offset și hîrtiei de tipar adînc) tratamentul de anti-statizare cu soluții de alcool polivinilic în concentrațiile menționate (1 — 4 %) se poate aplica eficient pentru toate cele trei tipuri de hîrtie.

Se mai observă că, pentru hîrtia de ziar, scăderea electrizării în cazul unor acțiuni mai îndelungate a periilor mașinii Van de Graaf va necesita concentrații crescătoare în alcool polivinilic, sau că, la această hîrtie, efectul antistatic se manifestă mai pregnant la concentrații mari

ale alcoolului polivinilic. Fenomenul se observă mai evident în reprezentarea din fig. 6, a variației potențialului funcție de concentrația soluției de alcool polivinilic, după un minut de rotire a benzii de hîrtie în mașina electrostatică. Aceasta, spre deosebire de hîrțile ofset și de tipar adînc, pentru care fenomenul se prezintă invers.

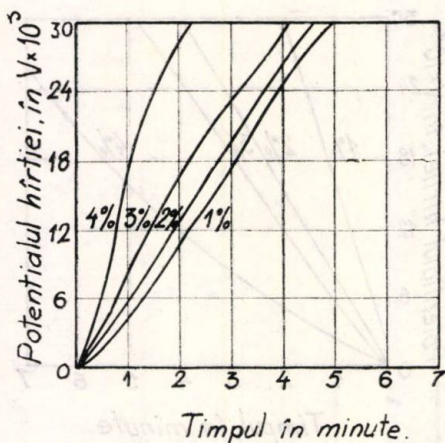


Fig. 4

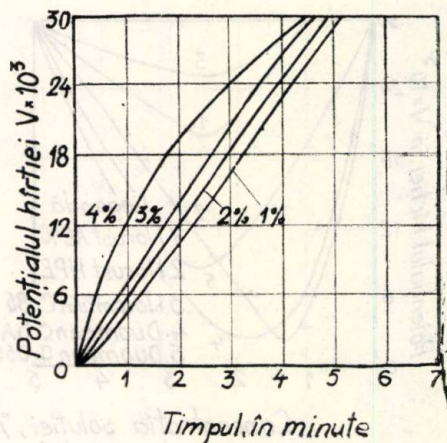


Fig. 5

Explicația poate fi dată, prin acțiunea rezultantă asupra electrizării hîrților din cele trei sortimente (cu consecințe asupra efectului antistatic manifestat de alcoolul polivinilic) a combinării factorilor caracteristici legați de compoziția și proprietățile hîrților respective [14], dintre care, unii, au fost menționați mai sus.

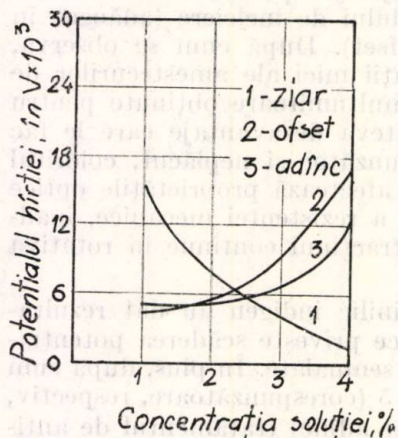


Fig. 6

Este de asemenea necesar să se remarce că prezența alcoolului polivinilic, polimerizabil, conduce la scăderea higroscopicității și a capacității de absorbție a hîrtiei față de lichide. Astfel încît, efectul lui antistatic se datorește, probabil, aportului său la creșterea conductivității electrice generale a hîrtiei, prin contribuția adusă la o oarecare modificare a suprafeței acesteia (netezime și luciu suplimentar), favorizantă scurgerii sarcinilor electrice.

Reținându-se ideea că sărurile anorganice cu proprietăți higroscopice pot influența favorabil antielectrizarea hîrtiei, s-au efectuat determinări cu clorură de calciu (fig. 7) și clorură de amoniu (fig. 8) pentru toate sortimentele de hîrtie. Rezultate spectaculoase s-au obținut, după cum era de așteptat, în special la clorura de calciu. Măsurătorile electrostatice s-au efectuat după un minut de rotire a benzii de hîrtie în mașină sub acțiunea electrizantă a periiilor acesteia.

Tabelul 1

Hirtia	Agentul antistatic	Încercarea la tracțiune		Rezistența la îndoire		Gradul de alb		Capacitatea de absorbție	
		Lung. de rupere long (m)	Lung. de rupere medie (m)	Nr. duble îndoiri (long)	Nr. duble îndoiri (transv.)	fața I-a (%)	fața II-a (%)	Ulei de ricin (s)	Xilen (s)
Hirtie de ziar	Netratată	3502	2825	7	4	73,3	72,0	60	—
	Alcool polivinilic (2%)	3728	3050	13	9	72,6	71,5	46	—
	Clorură de calciu (1%)	3615	2824	6	5	71,8	71,5	31	—
	Clorură de amoniu (1%)	3050	2485	6	4	72,0	70,8	32	—
Hirtie pentru tipar offset	Netratată	3216	2960	14	8	82,5	83,0	—	—
	Alcool polivinilic (1%)	3425	3115	16	11	81,6	82,3	—	—
	Clorură de calciu (1%)	3122	2893	13	8	82,0	82,2	—	—
	Clorură de amoniu (3%)	3186	2902	13	7	82,2	82,5	—	—
Hirtie pentru tipar adânc	Netratată	3816	3222	8	6	78,3	76,7	—	42
	Alcool polivinilic (1%)	3989	3416	12	9	78,0	77,2	—	63
	Clorură de calciu (1%)	3767	3198	7	5	77,6	77,4	—	44
	Clorură de amoniu (1%)	3746	3182	7	6	78,2	78,6	—	40

Se constată reducerea potențialului electrostatic al hîrtilor tratate cu soluțiile substanțelor anorganice de mai sus, practic pînă la valoarea zero, adică hîrtia nu se va electriza deloc în aceste condiții. Ușoara rezistență opusă de hîrtia ofset la îndepărtarea și a ultimilor sarcini electrice

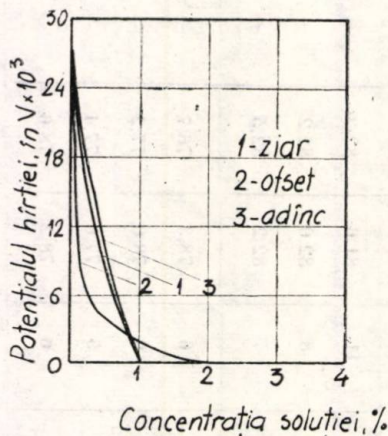


Fig. 7

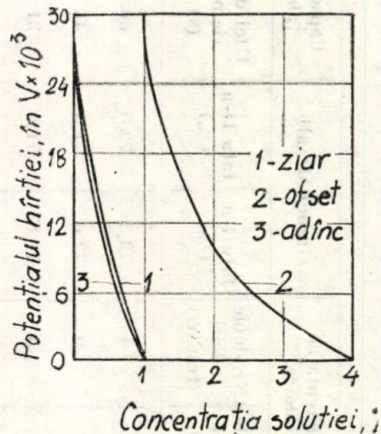


Fig. 8

se poate datora unui histerezis al umectării [15] (în condițiile timpului de imersare de 3 minute), datorită microasperităților suprafeței sale.

Studiul proprietăților hîrtiei supuse tratamentului antistatic este prezentat în tabelul 1, pentru concentrațiile optime ale soluțiilor, deduse din diagramele prezentate, urmărindu-se reducerea sensibilă sau totală a potențialului electrostatic.

Se constată că proprietățile hîrtilor rămîn în mod practic nemodificate în urma antistatizării chimice, în unele cazuri proprietățile mecanice chiar îmbunătățindu-se la folosirea alcoolului polivinilic, care prin reticulare acționează ca un liant al fibrelor celulozice.

Concluziile expuse în lucrare indică, deci, folosirea substanțelor studiate pentru antielectrizarea pe cale chimică a hîrtiei, ca fiind o metodă simplă, eficientă la concentrații mici și nedăunătoare hîrtiei, fără a necesita instalații speciale pe mașinile de tipar sau în apropierea lor.

Catedra de chimie anorganică și tehnologie anorganică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Reuter, K., L'imprimerie nouvelle, 147—148 (1967).
2. Reuter, K., Papier und Druck, 9, 11, 165 (1960).
3. Lueder, H., Das Papier, 6 (1962)
4. Grammakov, A.G., Komeak, N.I., Orlov, V.M., Poligraficeskoie proizvodstvo, 8, 17 (1958).
5. Reuter, K., Druck und reproduction, 2, 26 (1959).
6. Korenev, A.A., Poligraficeskoie proizvodstvo, 3, 22 (1961)

7. *Balov, I.I., Mazo, G.S.*, Poligrafia, 4, 19 (1964)
8. *** Brev. germ., 1088185 (1965).
9. *** Brev. ceh., 76206 (1960).
10. *** Brev. brit., 86710 (1960).
11. *** Brev. franc., 1122183 (1960).
12. *** Brev. franc., 1182114 (1961)
13. *** Brev. S.U.A. 3260616 (1966).
14. *Bădescu, Th.*, Materiale poligrafice, Ed. did. și ped., Buc., 1967, p. 178—182.
15. *Tilenschi, S.*, Chimie coloidală. Ed. Tehnică, Buc. 1964, p. 208.

L'anti-électrisation superficielle du papier

On étudie l'anti-électrisation à voie chimique du papier d'imprimerie, en utilisant des solutions de substances qui ne modifient pas les propriétés physico-chimiques et mécaniques du papier.

C.Z. : 662.234.8

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA 5-NITRO-2-AMINOANISOLULUI*

L. FLORU, FL. URSEANU, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, MARIA DINĂ

Lucrarea prezintă rezultatele cercetării de laborator privind sinteza 5-nitro-2-aminoanisolului, în vederea elaborării procesului tehnologic industrial de fabricație.

Sint verificate experimental și comparate diverse metode de obținere a produsului menționat, pe baza indicațiilor din literatura de specialitate.

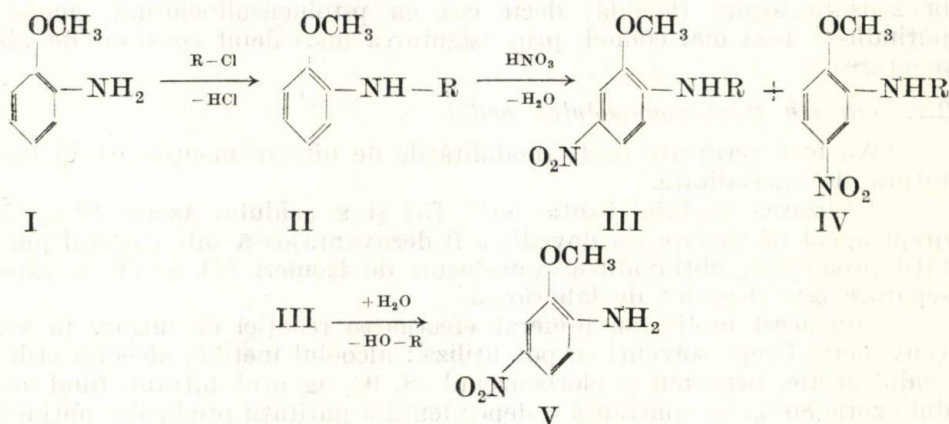
Autorii reușesc să efectueze una din etapele procesului (nitrarea) printr-un procedeu original, simplu și cu randament ridicat, avantajos pentru industrie.

Introducere

Odată cu extinderea utilizării coloranților de dezvoltare, mai ales în imprimarea textilelor, studiile privind optimizarea proceselor tehnologice de obținere a azobazelor au dobândit o mare importanță tehnologică și practică.

În comunicarea de față prezentăm rezultatele cercetărilor noastre experimentale comparative privind diversele posibilități de preparare ale 5-nitro-2-aminoanisolului (Baza de roșu B — C.I. 37 125) intermediar utilizat și în vederea obținerii unor coloranți de dispersie și a unor pigmenți [1, 2].

În literatura de specialitate (3—5) se indică următoarea cale preparativă în vederea obținerii 5-nitro-2-aminoanisolului



unde $\text{R} = -\text{CCH}_3; -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4; -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

Diversele metode diferă între ele prin agentul de acilare utilizat, care influențează raportul izomerilor III și IV în amestec și prin condițiile de desfășurare a reacțiilor de nitrare și hidroliză.

2. Rezultate și discuții

2.1. Acilarea 2-aminoanisolului

Drept agenți de acilare literatura de specialitate indică anhidrida acetică sau clorura de acetyl [4] în solvent organic inert [8, 9] și arilsulfoclorurile [10, 11].

Determinările noastre experimentale au stabilit superioritatea metodelor de acilare cu benzen — sau toluensulfoclorură în mediu apos în prezența carbonatului de sodiu drept acceptor de acid clorhidric. La rapoarte molare ale reactanților de 1:1,25 la temperaturi de 35–40°C iar apoi 60–90°C se obțin derivații sulfonamidici cu randamente de 95–98 %.

Purificarea comodă a derivaților sulfonamidici prin dizolvare în mediu alcalin (soluție 3–4 % NaOH) și reprecipitare în mediu acid, asigură obținerea unor produși puri, cu puncte de topire identice cu cele descrise în literatură.

Considerăm drept optimă acilarea cu arisulfocloruri din următoarele considerente :

— condiții ușoare de reacție, procesul decurgând în mediu apos în prezența carbonatului de sodiu, eliminând utilizarea piridinei, produs deosebit de toxic, indispensabil în cazul acilării cu cloruri acide.

— purificarea avansată a sulfonamidei se realizează printr-un procedeu simplu, eliminând utilizarea alcoolului etilic, solvent care conduce la cele mai bune rezultate în cazul compușilor acetilați.

— din motive aparative se consideră mai avantajoasă acilarea cu benzensulfoclorură (lichidă) decât cea cu p-toluensulfoclorură, aceasta putându-se doza mai comod, prin asigurarea unui debit constant de alimentare.

2.2. Nitrarea 2-aminoanisolului acilat

Au fost verificate toate modalitățile de nitrare menționate în literatura de specialitate.

Utilizarea acidului azotic 65 % [5] și a acidului azotic 10 % [7] drept agent de nitrare s-a dovedit a fi dezavantajoasă sub aspectul purității produșilor, obținându-se amestecuri de izomeri III și IV, a căror separare este deosebit de laborioasă.

Din acest motiv s-a preferat efectuarea reacției de nitrare în solvent inert. Drept solvenți se pot utiliza: alcoolul metilic, alcoolul etilic, acidul acetic, benzenul și clorbenzenul [8, 9], agentul nitrant fiind acidul azotic 80 %. Se constată o dependență a purității produșilor obținuți de natura solventului utilizat. Cele mai bune rezultate se obțin la folosirea clorbenzenului drept solvent, în prezența azotului de sodiu drept catalizator. Procesul decurge autoterm la 46–48°C.

Cele mai bune rezultate sub aspectul purității produșilor și al randamentelor, se obțin la nitrarea 2-aminoanisolului acilat cu benzensulfoclorură, procedeu necitat în literatura de specialitate. Datorită solubili-

tății selective a izomerilor III și IV în clorbenzen, în acest caz nu mai este necesară o purificare a nitroderivatului III, acesta obținându-se cu o puritate avansată.

2.3. Hidroliza compuşilor de tip III

Drept agent de hidroliză literatura de specialitate [11] indică acidul sulfuric de diverse concentrații, situate între 75–98 %, la temperaturi între 20–60°C.

Verificarea experimentală a diverselor modalități de hidroliză a condus la stabilirea următorilor parametri optimi:

- concentrația acidului sulfuric 90 %.
- raportul în masă a reactanților 1 : 2 (sulfonamidă/acid sulfuric).
- temperatura de reacție 40–45°C.
- durata procesului de hidroliză 2–3 ore.
- precipitarea compusului V prin turnare pe apă și neutralizare cu amoniac la pH = 2,5–3.

3. Parte experimentală

3.1. Acilarea compusului I cu p-toluensulfoclorură (PTSC)

Într-un balon cu 4 gituri prevăzut cu agitator ancoră, termometru și o pilnie de picurare, se introduce 123 g (1 mol) 2-aminoanisol, 400 ml apă și sub agitare se adaugă în timpul de 2 ore, la 35–40°C, 238 (1,25 mol) PTSC concomitent cu o soluție de 70 g Na₂CO₃ în 400 ml apă, astfel ca pH-ul mediului să fie în jur de 7. După terminarea adăugării se lasă o oră sub agitare la 60°C, se încălzește la 90°C și se adaugă o soluție de 130 ml NaOH 32 % și 4 l apă, când masa se solubilizează în întregime. Se filtrează fierbinte, filtrul se acidulează cu soluție HCl 20 % până la mediu acid pe hirtie Congo. Se răcește sub agitare, se filtrează și se spală cu apă rece până la neutru.

După uscare, p-toluensulfon-o-anisidina (PTSA) cântărește 270 g (R = %), este alb-roză cu p.t. = 128 – 129°C.

3.2. Acilarea compusului I cu benzensulfoclorură (BSC)

Într-un balon cu patru gituri, prevăzut cu agitator ancoră, termometru și două pîlnii de picurare (pentru BSC și soluție Na₂CO₃), se introduce 250 ml apă și 123 g (1 mol) 2-aminoanisol. Sub agitare se picură 212g (1,2 mol) benzensulfoclorură concomitent cu o soluție de 75 g Na₂CO₃ în 400 ml apă, în așa fel încît pH-ul mediului să rămînă neutru. Adăugarea durează circa o oră, timp în care temperatura crește la 35–40°C. Se menține apoi sub încălzire 1–1,5 ore la 50°C, se încălzește masa la 80–85°C când se adaugă 100 ml NaOH 32 % (pentru trecerea în sare de sodiu a BSA) și 1 500 ml apă. La 85–90°C masa se solubilizează, se filtrează fierbinte, se spală filtrul de urmele de produs cristalizat prin răcire, cu 100–200 ml apă fierbinte, iar filtratul împreună cu apele de spălare după ce se răcește la 30–40°C se acidulează sub o bună agitare cu solu-

ție de HCl concentrat, până la mediu acid pe hirtie Congo. Precipită abundent BSA, care se răcește, se filtrează și se spală cu apă rece până la neutru.

Rezultă 255 g II ($R = 96\%$), cristale alb-roze, cu p.t. = $89-90^{\circ}\text{C}$.

3.3. Nitrarea compusului II ($R = -\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) (BSA), cu acid azotic 80 % în clorbenzen.

Într-un balon prevăzut cu agitator ancoră, termometru și pilnie de picurare, se introduc 360 ml clorbenzen anhidru și sub agitare 263 g (1 mol) BSA. La temperatura de $50-55^{\circ}\text{C}$ BSA se dizolvă complet în clorbenzen. Se adaugă 0,7 g NaNO_2 și masa se răcește la 46°C când se începe adăugarea a 100 g HNO_3 80 %. Adăugarea acidului azotic se face în timp de 3 ore, perioadă în care temperatura trebuie menținută între $46-48^{\circ}\text{C}$. Pe măsură ce reacția se desfășoară, în masă precipită 5-nitrobenzensulfon-o-anisidina (NBSA).

Reacția se desfășoară timp de 1–1,5 ore la 50°C , după care masa se răcește la $15-20^{\circ}\text{C}$, și precipitatul se filtrează, se spală cu apă rece, apoi cu apă de $40-50^{\circ}\text{C}$. Filtratul clorbenzenic, după neutralizare, se poate redistila recuperându-se 90–95 % clorbenzen.

După uscare rezultă 287 g NBSA ($R = 93\%$) — pulbere alb-gălbui, cu p.t. = $180-181^{\circ}\text{C}$ ceea ce corespunde datelor din literatură.

3.4. Date comparative privind nitrarea sulfonamidelor de tip II. (vezi tabelul)

Tabel centralizator

Agent de nitrare	Produs II nitrat: $R =$	Indic. bibliogr.	p.t. $^{\circ}\text{C}$		%	Calitățile produsului
			literatură	obținut		
HNO_3 10 %	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	6–7	174–175	169–174	90	impur
HNO_3 80 % în $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	11	174–175	174–175	90	pur
HNO_3 10 %	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	10	180–181	175–179	85	impur
HNO_3 80 % în $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	180–181	180–181	95	pur

3.5. Hidroliza derivaților sulfonamidici

Într-un balon prevăzut cu agitator ancoră și termometru se introduc 145 g (80 ml) H_2SO_4 90 % și la 40 % se începe adăugarea, în timp de o oră, a 77 g (0,25 moli) sulfonamidă. Temperatura masei crește la $45-48^{\circ}\text{C}$. Se lasă sub agitare încă 1–1,5 ore la 45°C când soluția devine limpede, se răcește apoi la $15-20^{\circ}\text{C}$ și se toarnă sub agitare peste 300 ml apă, în așa fel încât temperatura masei să nu depășească $35-40^{\circ}\text{C}$ (răcire exterioră). La turnare pe apă o parte din amină precipită. Se neutralizează

apoi suspensia formată cu circa 250 ml NH_3 25 % până la un $\text{pH} = 3-3,5$, fără a depăși temperatura de $30-35^\circ\text{C}$ (răcire exterioară). Se răcește la 20°C , se filtrează și se spală cu apă rece până la neutru.

După uscare rezultă produsul V sub forma unei pulberi verde-gălbui cu p.t. = $139-140^\circ\text{C}$. Cifra de nitrit atestă o puritate de 98–99 % a 5-nitro-2-aminoanisolului sintetizat.

Concluzii

—În lucrare se verifică experimental și se realizează un studiu comparativ a variantelor de sinteză ale 5-nitro-2-aminoanisolului descrise în literatură.

—Pe baza rezultatelor experimentale se stabilesc condițiile optime de sinteză și anume : acilarea compusului I cu benzensulfoclorură, nitrarea compusului II rezultat cu acid azotic 80 % în clorbenzen, urmată de hidroliză în acid sulfuric 90 %, când rezultă compusul V cu o puritate de 98–99 %.

—Randamentele pe faze, precum și puritatea produsului final sînt superioare celor menționate în literatură. Puritatea avansată a 5-nitro-2-aminoanisolului dovedește avantajele nitrării derivatului sulfoamidic II ($\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_5$) în clorbenzen, metodă originală propusă de autori.

—Simplitatea procesului și randamentul global de obținere a compusului V, 81–82 %, permit aplicarea în industrie a metodei propuse.

Catedra de tehnologie organică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Patent Germania 390 627, 1922 ; *Frd.* 14, 1022.
2. BIOS 961, 75.
3. BIOS 986, 278.
4. Bosma, G.S., Meerburg, W., Verkade, P.E., *Rec. Trav. chim.*, 66, 373 (1947)
5. Verkade, P.E., Witzens, P.H., *Rec. Trav. chim.*, 65, 364 (1946).
6. Bosma, G.S., Meerburg, W., Verkade, P.E., *Rec. Trav. chim.*, 67, 237 (1948).
7. Gribov, A., Ivanov, E., Zolomatina, Z., *Anilokr. Prom.*, 3, 238 (1933); *Chem. Abstr.* 28, 1029 (1934)
8. Patent Germania 157 859, 1904 ; *Frd.* 13, 104.
9. Patent Germania 163 516, 1904 ; *Frd.* 13, 109.
10. Litvinko, L., Grekov, A., Shapoval, L., *Obshchei Khim.*, 27, 3115 (1957).
11. Sanielevici, H., Floru, L., *Rev. Chim.* 6, 325 (1960).

Contribution to Obtaining the 5 Nitro-2 Aminoanisol

The original procedure of preparing 5-nitro-2-aminoanisele, described in this paper, involves the acylation of 2-aminoanisele with benzensulphonyl chloride and the nitration of the resulted sulphonylamide with nitric acid (80 %) in chlorobenzene. The different solubility of the nitrated aminoaniseles in chlorobenzene, enables the isolation of the desired product in a high yield and a high purity.

Apoi suspensia formată cu circa 250 ml NH_3 25% pînă la un pH = 3-3,5, este la o temperatură de 30-35°C (într-o extracție) se răcește la 20°C, se filtrează și se spală cu apă rece pînă la neutralitate.
Produsul rezultat produsul V sub formă unei pulberi verde-gălbui, cu $\text{pH} = 138-140$. (Cînd de hidroliză are o puritate de 98-99%, a 2-amino-3-aminometilurii sintetice).

Concluzii

În lucrare se prezintă experimental și se realizează un studiu comparativ a caracterelor de sinteză ale 2-amino-3-aminometilurii descrise în literatură.

Pe baza rezultatelor experimentale se stabilesc condițiile optime de sinteză și se realizează compusul I cu benzene-sulfonacid, utilizând compusul II rezultat cu acid azotic 80% în clorbenzol, urmat de hidroliză în acid sulfuric 90% cînd rezultă compusul V cu o puritate de 98-99%.

Rezultatele obținute pe baza purității și cantității produsului final sint reprezentative celor menționate în literatură. Puritatea avută la 2-amino-3-aminometilurii dovedește adevărate metode de sinteză și hidroliză a compusului II ($\text{H} = 20\% \text{H}_2$) în clorbenzol, metode originale propuse de autori.

Simplitatea procesului și randamentul global de obținere a compusului V, 81-82%, permit aplicarea în industrie a metodei propuse.

Traducere de tehnologie organizată

Institutul Politehnice, Chimie Organică, Iași, România

BIBLIOGRAFIE

1. Patent Germania 599 927 (1932); *Rev. A. 1022*.
2. *BIOZ* vol. 73.
3. *BIOZ* vol. 278.
4. *Journal* G. S. *Journal* H. *Journal* A. A. *Rev. A. 1022* (1932).
5. *Journal* P. R. *Journal* A. R. *Rev. A. 1022* (1932).
6. *Journal* G. S. *Journal* H. *Journal* A. A. *Rev. A. 1022* (1932).
7. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Rev. A. 1022* (1932).
8. Patent Germania 157 852 (1904); *Pat. A. 101*.
9. Patent Germania 183 518 (1904); *Pat. A. 101*.
10. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Rev. A. 1022* (1932).
11. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Journal* A. *Rev. A. 1022* (1932).

Contribuția la Obținerea 2-Amino-3-Aminometilurii

The original procedure of preparing 2-amino-3-aminomethylurine described in the literature involves the reaction of 2-aminomethylurine with benzene-sulfonacid chloride and the isolation of the resulting sulfonamide with dilute acid (80%) in chlorobenzene. The solubility of the isolated aminomethylurine in chlorobenzene enables the isolation of the desired product in a high yield and a high purity.

C.Z.: 628.54

PROCEDEU DE TRATARE A APELOR REZIDUALE PROVENITE DE LA INSTALAȚIILE DE FLOTAȚIE A MINEREURILOR

I. CONSTANTINESCU, CRISTINA HAJDU, IRINA CONSTANTINESCU

Lucrarea de față prezintă o tehnologie în trei faze, experimentată în laborator, în vederea tratării apelor uzate de pe platforma Barza, precum și optimizarea și utilizarea parametrilor de exploatare pentru realizarea unei instalații-pilot construită după tehnologie proprie.

Cele trei faze constau în: 1) neutralizare-complexare cind prin reglarea pH-ului se realizează precipitarea hidroxizilor metalelor grele, 2) îndepărtarea substanțelor organice printr-un proces oxidativ de insuflare cu aer și 3) filtrare-adsorbție pe cărbune activ.

Se apreciază că apa evacuată este complet depoluată.

Industriei miniere, care este un mare consumator de apă și în același timp evacuează cantități importante de ape reziduale, îi revine sarcini deosebite pentru prevenirea și combaterea poluării cursurilor naturale de apă.

Pentru atingerea scopului propus, de valorificare a substanțelor minerale utile, în industria minieră se folosesc două procese tehnologice distincte prin care se realizează: —1) exploatarea substanțelor minerale utile și 2) prepararea substanțelor minerale utile (înnobilarea acestor substanțe prin îndepărtarea părții sterile).

Fiecare din aceste procese tehnologice, aplicînd metode adecvate naturii zăcămintului și substanței minerale utile ce urmează a se valorifica, prezintă din punct de vedere al cantităților de apă folosite și a calității apelor reziduale, probleme caracteristice diferite.

În timp ce în procesele de exploatare, nu se folosește apa decît pentru unele măsuri de protecție a muncii în combaterea prafului sau la transportul hidraulic al minereului, cantitățile fiind mici, procesele de preparare a substanțelor minerale utile se desfășoară aproape în totalitatea lor în mediu umed, folosind cantități de apă care se ridică pînă la de 20 de ori mai mari decît cantitatea de minereu prelucrat. În aceste condiții, în industria minieră-ramura de prelucrare — problemele privind folosirea și gospodărirea apei capătă o importanță deosebită, cantitatea și calitatea ei necesară proceselor tehnologice punînd de multe ori în dificultate valorificarea unor substanțe minerale utile.

În cursul proceselor tehnologice, apa care joacă numai rolul de mediu în care se desfășoară operațiile de separare a substanțelor minerale utile, se încarcă cu o serie de impurificatori rezultați atît din substanțele minerale

cît și din produsele auxiliare folosite pentru realizarea proceselor tehnologice. Aceste noxe acumulate în apă, după separarea substanțelor utile, creează reziduurile industriale, poluante ale cursurilor naturale de apă. Reziduurile rezultate din procesele tehnologice de preparare deversate în apă, pot fi atît solubile cît și insolubile ceea ce creează reale dificultăți aplicării procedeelor de epurare.

Ținînd seama de pericolul pe care-l reprezintă deversarea apelor uzate de pe platforma Barza în riul Crișul Alb și de condițiile pe care trebuie să le îndeplinească apele riurilor, ne-am propus să studiem posibilitățile realizării unui procedeu de epurare a apelor uzate înainte de deversarea lor. Impuritățile conținute de apă, în cantități care depășesc limitele admise sînt metale grele (Pb, Cu, Zn, Fe), acidul sulfuric liber care conferă apei un pH foarte acid și substanțe organice de tipul fenolilor, ditioniofosfaților, xantogenaților, aminelor, întrebuițate în procesul de prelucrare a minereurilor. Compoziția apelor este dată în tabelul nr. 1.

Tabel 1

Modelul de apă	1	2	3	4
Componenți	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
So ₄ ²	15,40	15,40	15,40	15,40
Cl ²	40	40	40	40
Fe	1,82	1,82	1,82	1,82
Al ₂ O ₃	1,95	1,95	1,95	1,95
CaO	0,82	0,82	0,82	0,82
MgO	0,50	0,50	0,50	0,50
Mn	0,13	0,13	0,13	0,13
Pb	8	9	8	8
Cu	10,9	10,9	0	10,9
Zn	18	18	18	0
pH	3	3	3	3
suspensii	150	150	150	150
xantogenați	0,27	0,27	0,27	0,27
amine	0,6	0,6	0,6	0,6
fenoli	0,7	0,7	0,7	0,7

În prezentele cercetări ne-am propus să experimentăm posibilitățile de tratare a acestor ape în cadrul unui proces complex de neutralizare, complexare, oxidare, filtrare (adsorbție) care să permită îndepărtarea tuturor poluanților.

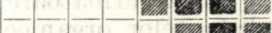
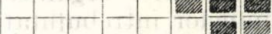
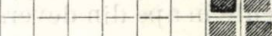
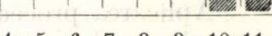
În prima fază, și anume aceea a neutralizării și complexării ne-am bazat pe posibilitatea de formare a hidroxizilor greu solubili de către toate metalele grele, prin reglarea pH-ului. Produsele de solubilitate extrem de diferite ale hidroxizilor (tabelul 2) metalici ca și valorile pH-ului la care se obțin precipitatele condiționează realizarea procesului la concentrațiile mici în care se află aceștia în apă.

Se observă că există o corelație între produsul de solubilitate și valoarea factorului pH necesară precipitării. Determinările experimentale indică faptul că realizînd un pH între 9,3 și 9,4 (Fig. 1) se pot precipita în

totalitate metalele grele (mai puțin Al, dar care nu incomodează), eliminabile ulterior din apă în urma unei operații de separare mecanică. Analizele efectuate apei neutralizate, cu toate măsurile luate pentru respectarea intervalului de pH, indică o trecere a unora dintre elemente (în speță Zn și Fe) în soluție ceea ce creează nesiguranță în aplicarea procesului neutra-

Tabel 2

Produsul de solubilitate și valorile pH-ului de precipitare al câtorva hidroxizi

HIDROXIZI METALICI	PRODUS DE SOLUBILITATE.	VALOAREA pH-ULUI de PRECIPITARE (SOLB. REMANENTA = 1 mg/l)
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-33}$	
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-33}$	
Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-22}$	
Zn(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-22}$	
Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-22}$	
Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-22}$	
Cd(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-23}$	

lizării. Pentru eliminarea acestor neajunsuri și evitarea unei repoluări, concomitent cu procesul neutralizării, am preconizat realizarea unei complexări a metalelor care au tendință de redizolvare la modificări mici de pH.

Majoritatea metalelor considerate sînt elemente de tranziție care au tendința de a forma complecși în care ionul central metalic (Me) este incon-

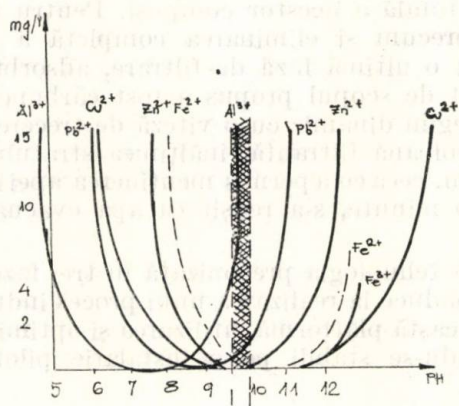


Fig. 1

jurat de liganzi. În literatură este indicată pentru constanta de formare a legăturilor în complecși relația

$$K_B = \frac{A(Me)Li^n}{A(Me)A(Li)}$$

Utilizînd acid etilendiaminotetraacetic (soluție 4%) AcDTE a cărui constantă de formare a legăturilor are valori ridicate : pentru Fe (II) este 14,3, pentru Ni (II) este 18,6 pentru Cu (II) este 18,8, pentru Zn (II) este 16,5 pentru Cd (II) este 16,5, pe care l-am introdus concomitent cu agentul de neutralizare în raport volumetric de $1:10^{-3}$ (apă poluată — agent de complexare) s-a reușit ca eventualele variații de pH în intervalul 8,5 — 10 să nu mai constituie un pericol, în apă neregăsind solubilizate niciunul din metalele grele.

Considerăm că pentru mărirea siguranței în aplicare a procesului neutralizării, complexarea este deosebit de utilă, mai ales în cazul unei ape care conține o gamă atît de largă de metale grele.

Faza următoare studiată s-a referit la posibilitățile de îndepărtare a substanțelor organice de tipul fenolului, dithiofosfaților, xantogenaților, aminelor întrebuintate în procesul de prelucrare a minereurilor sau existente în ape din deversarea rezidiurilor altor fabricații de pe platformă.

Aplicarea procedeelor clasice pentru fiecare poluant în parte, poate da rezultate, dar creează dificultăți prin mărirea excesivă a numărului de utilaje.

În acest sens am preconizat realizarea unui proces oxidativ, prin insuflare de aer cînd cantitățile mici de fenoli și xantogenați au putut fi complet distruse. Procesul oxidativ s-a realizat într-un bazin de aerare, insuflarea de aer făcîndu-se cu ajutorul unei turbine. Determinările privind consumul de putere, precum și cantitatea de oxigen introdusă nu sînt semnificative, acești doi parametri fiind dependenți de caracteristicile motorului, turbinei și formeii bazinului.

Determinările analitice însă, au indicat că aplicarea acestei metode permite distrugerea totală a acestor compuși. Pentru eliminarea suspensiilor nedecantate precum și eliminarea completă a celorlalți compuși organici, am realizat o ultimă fază de filtrare, adsorbție. Masa filtrantă utilizată, ținînd cont de scopul propus a fost cărbunele activ produs la Buzău. Lucrînd în regim dinamic cu o viteză de trecere a apei poluate de 1 cm/minut într-o coloană filtrantă, înălțimea stratului fiind de 10 cm, iar diametrul de 3 cm, ceea ce a permis menținerea apei în contact cu masa filtrantă timp de 10 minute, s-a reușit ca apa evacuată să fie complet depoluată.

Se apreciază că tehnologia preconizată în trei faze și experimentată în laborator poate conduce la realizarea unui proces industrial de tratare a apelor uzate de pe această platformă, utilizarea și optimizarea parametrilor de exploatare putîndu-se stabili pe o instalație pilot construită după tehnologia propusă.

Catedra de tehnologie chimică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. *Bucksteeg, W., Walters, N.*, Water Research Anglia nr. 4, 1970
2. *Edward, J. Cleary*, American Water Works Association, nr. 8, 1970
3. *Hajdu, F.*, Buletin I.P.B. nr. 6, 1974.
4. *Ionescu, T., Constantișescu, S., Ma'coci, G., Moșoc, M., Petre I.*, Analiza apelor, ed. tehnică București, 1968.
5. *Ionescu, T.M., Boltus-Goruneanu, Coștantișescu, S., Moșoc, M.*, Ape industriale și reziduale ed. tehnică, București 1964.
6. *Ionescu, M., Toma, I., Bărbuș. VC.*, Problema prevenirii și combaterii poluării în industria minieră și petrolieră, of. de documentare și publicații tehnice, București, 1972.
7. *Kepinski, A., Zoetermeer, Z.H.*, Wasser und Baden, nr. 9, 1971.
8. *Rodier, J.*, L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau, DU-nod, Paris, 1966.
89. *Schmidt, Iw., Cohn, K.*, Canadian Mining Journal Canada, nr. 3 și nr. 5, 1971.
10. *Walter, A., Lyon*, Simpozion București, 1971.
11. *Wilms, D.A. Snel, M.I.*, La technique de l'eau et de l'assainissement, Belgia-Franța nr. 290, 1971.

Procede de traitement des eaux residuelles provenant des installations de flotations des mineraux

Les auteurs ont poursuivit le probleme d'epuration des eaux, pronenant des installations des mineraux.

Tenant compt de grande diversite des impurificateurs de ces eaux, les recherches ont été orientées vers l'établissements d'une tehnologie d'epuration unitaire, fondée sur les possibilités d'insolubilisation des ions métalliques et leurs épurations par un traitement avec des coagulateurs et de séparation des agents de flotation par les difference de densité.

C.Z. : 547.458.81: 542.938

ÜBER DIE TECHNISCHE HUMIFIZIERUNG VON EINJAHRPFLANZEN*

6. Mitteilung

GHEORGHE C. CONSTANTINESCU

In der vorliegenden Arbeit werden die technischen Bedingungen studiert, die für eine Umwandlung des Roggenstrohes mit Phosphorsäure in organo-mineralischen Komplexdüngern bedeutsam sein können. Es werden den Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Hydrolyse — und Humifizierungsreaktionen, sowie den einer thermischen Behandlung in neutralem Milieu auf die gewonnenen Hydrolysate untersucht, an Hand chemischer Analysen der wichtigsten organischen Stoffgruppen und mineralischen Bestandteile.

Die Gewinnung von organo-mineralischen Düngemitteln durch die chemische Aufbereitung der Einjahrpflanzen ist eine gute Methode zur deren Verwertung. Die in Pflanzen enthaltenen Pentosane und Cellulose sollten dabei in schwer mineralisierbaren Verbindungen überführt und gleichzeitig einige Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphoreigeführt werden. Solche Umwandlungen sind leicht möglich, wenn das zerkleinerte Stroh mit Phosphorsäure gemischt und dem Temperatureinfluss unterworfen wird^{1,2,3}.

Versuchsteil

Zu unseren Versuchen kam Roggenstroh mit einer Teilchengröße von 0,8 mm zur Anwendung. 20 g Stroh wurde mit 120 ccm 10%iger Phosphorsäure behandelt und bei 110 bzw. 130°C ausgesetzt. Vom Antreten der Dunkelfärbung an gerechnet (= Beginn der in folgenden erwähnten Reaktionszeit) wurde die Reaktion zu verschiedenen Zeiten in regelmäßigen Intervallen unterbrochen. 5 Min. nach der Unterbrechung erfolgte jeweils die Neutralisation mit Ammoniak und das Trocknen an der Luft. Die getrockneten Präparate wurden dann einer thermischen Behandlung im Trockenschrank bei 190°C unterworfen.

Ergebnisse und Diskussionen

Da die Hydrolysekonstante der Cellulose in konzentrierter H_3PO_4 $k = 1,7 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ ist (im Vergleich zu der in 65%iger H_2SO_4 $k = 3,2 - 5,2 \cdot 10^{-4}$) verläuft die Hydrolyse der Strohpolymkohlenhydrate 200 Mal langsamer als mit H_2SO_4 . Die Veränderungen der wichtigsten Stoffgruppen während der Hydrolyse und der thermischen Behandlung sind an Hand der chemischen Analysen verfolgt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben:

* Manuskript am 15 Januar 1973 eingegangen

Tabelle 1

Nr.	Hydrolyse Temp Zeit °C min.		Therm. Bhdlg. zeit	Temp.	Feucht %	Ges org. Subst. %	Lig- nin %	Cellul %	Leicht Hidrol org. Subst. (HCl 2%) %	Wasser lösorg. Subst.
1 A	110	630	180	190	4,80	60,12	28,57	18,55	6,52	6,48
1 B	110	660	180	190	4,92	61,30	30,07	16,21	9,39	5,63
1 C	110	690	180	190	4,74	63,20	30,38	15,80	9,12	7,90
1 D	110	720	180	190	6,66	65,56	30,38	16,45	9,20	11,33
1 E	110	750	180	190	8,52	64,80	30,27	17,33	8,39	8,81
1 F	110	780	180	190	4,76	64,00	34,72	12,44	6,01	8,13
Mittelwerte					5,73	62,70	30,70	16,13	7,77	8,04
2 A	130	315	180	190	3,74	60,90	27,71	20,36	6,38	6,45
2 B	130	330	180	190	4,16	62,40	36,93	10,68	7,75	7,04
2 C	130	345	180	190	4,34	63,60	41,43	5,85	9,27	7,05
2 D	130	360	180	190	4,44	64,94	41,10	5,58	5,07	13,19
2 E	130	375	180	190	5,00	64,40	41,51	4,88	6,64	11,37
2 F	130	390	180	190	5,42	63,80	40,55	5,70	6,40	11,15
Mittelwerte					4,51	66,32	38,20	8,84	6,91	9,37

Durch Aufbereitung des Strohes mit 10%iger H_3PO_4 bei 110 und 130°C gewinnt man Produkte mit einem mittleren Gehalt von 63% an organischer Substanz. Die chemische Zusammensetzung zeigt keine wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Produktenreihen, wie die Tabelle 2 erkennen läßt :

Mittelwerte der Präparate nach der Thermischer Behandlung in Vergleich zum Stroh (bezogen auf die trockene Substanz).

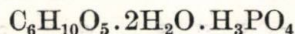
Tabelle 2

Präparat.	Ges. org. subst. %	Lignin. %	Cell.	Leicht. hidrol org. Subst. %	Wasserlös. org. subst. %
Unbehandeltes Stroh	95,66	15,90	43,24	28,85	7,67
Nr. 1 Gei 110°C	62,70	30,76	16,13	7,77	8,04
Nr. 2 Gei 130°C	66,32	38,20	8,84	6,91	9,37

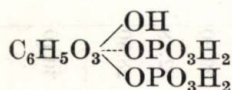
Bei der Aufbereitung mit 10%iger Phosphorsäure entsprächen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit denen die Hydrolyse bis zum der Humifizierungsprozesse verläuft (Tabelle 1 Präparat A im Vergleich zum Präparat T). Die benötigte Reaktionszeit ist um so länger, je niedriger die Temperatur ist. Bei einem Temperaturunterschied von 20°C verdoppelt sich die nötige Reaktionszeit, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Die Kationenaustauschkapazität

Das Sorptionsvermögen der gewonnenen Produkt liegt zwischen 100–110 mval/100 g. Der niedrigste Wert wurde bei 110°C und 780 min. Reaktionszeit der Hydrolyse festgestellt, sonst aber sind die Werte der Kationenaustauschkapazität vergleichbar, wie die Tabelle 3 erkennen läßt: Durch die Hydrolyse und thermische Behandlung werden wohl Molekülverbindungen

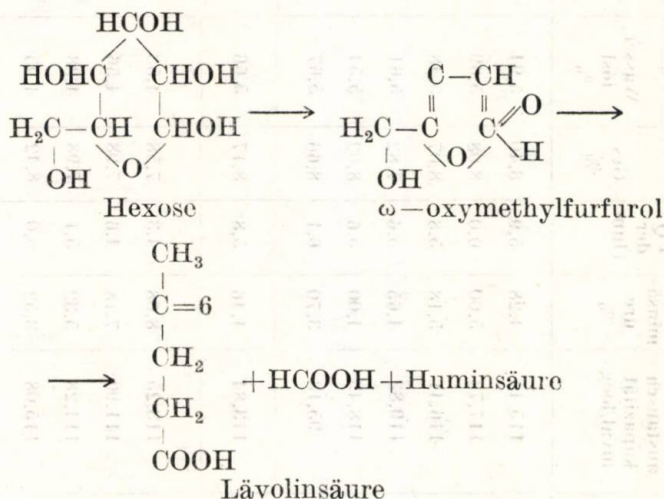


oder Estern wie⁴



entstehen. Nach⁵ sind die Estern vom Typ $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ die bis 10%en Phosphorsäure enthalten gegenüber Wasser unbeständig.

Die durch Hydrolyse entstandenen Monosaccharide sind im sauren Milieu bei hoher Temperatur auch unbeständig und spalten dabei in verschiedene Zwischen- und Endprodukte auf:



ω-Oxymethylfurfurol ist mit Luftsauerstoff leicht Autokondensabel aber auch mit Lignin oder dessen Abspaltprodukte zur Kondensation fähig^{6,7}. Für die Erhöhung der Sorptionskapazität sind auch die Reversionsprodukte der Monohydrate und die Kondensationsprodukte, die durch Einwirkung der konzentrierten Säuren auf Monohydrate entstanden sind⁸, verantwortlich.

Die organische Substanz der gewonnenen Préparate besteht hauptsächlich aus Bestandteilen, die als Lignin bestimmt werden. Durch die Hydrolyse und der Temperatureinfluß sind Polymerisate und Polykondensate entstanden die auch Stickstoff und Phosphor enthalten (Tabelle 3). Zunächst bilden sich dabei grose Radikale, die nach Absättigung neben offene Ketten auch Ringe bilden Können. Das Auftreten von Lävöglukosan,

Tabelle 3.

78

GH. C. CONSTANTINESCU

4

Nr.	Hydrolyse		Therm. Behdlg		Kationen austausch kapazität mval/100g	Hu- minsä- ure %	FQ der Hum	Stichstoff N				Phosphor P_2O_5			pH Wasser extract.
	Temp °C	Zeit min	Temp °C	zeit min				Ges %	Wasser lösl %	Sorbiert %	Organ. geb. %	Ges %	Wasser lösl %	Organ. geb. %	
1 A	110	630	190	180	115,45	4,28	5,9	8,40	5,94			30,10	25,44	4,66	5,45
1 B	110	660	190	180	117,73	5,00	6,0	8,08	5,69			30,60	25,10	5,50	5,05
1 C	110	690	190	180	116,41	5,18	5,8	8,07	5,48			29,00	24,21	4,79	4,90
1 D	110	720	190	180	119,83	4,65	5,6	7,82	5,61			29,90	25,00	4,90	5,28
1 E	110	750	190	180	118,43	4,00	5,6	8,02	5,54			32,28	24,33	7,95	4,90
1 F	110	780	190	180	95,18	3,70	6,1	8,66	5,67			28,80	25,10	3,70	4,90
Mittelwerte					113,84	4,46	5,8	8,17	5,66	0,43	2,08	30,10	24,85	5,25	5,10
2 A	130	315	190	180	113,25	8,08	4,3	7,58	4,53			29,37	23,62	5,75	3,93
2 B	130	330	190	180	111,90	7,18	4,6	7,98	4,56			30,00	24,40	5,60	3,86
2 C	130	345	190	180	114,28	5,32	5,1	7,98	4,38			30,30	23,70	6,60	3,85
2 D	130	360	190	180	115,08	3,52	5,0	8,42	4,95			31,00	27,00	4,00	3,65
2 E	130	375	190	180	116,87	3,80	5,1	8,10	4,82			30,00	26,00	4,00	3,73
2 F	130	390	190	180	113,31	3,75	5,1	8,53	4,98			31,00	26,70	4,30	3,70
Mittelwerte					114,10	5,27	4,9	8,10	4,70	0,29	3,11	30,30	25,22	5,10	3,80

einer siebengliedrigen heterozyklischen Ringverbindung, bei der Vaku umdestillation von Glukose Cellulose und Holz stimmt mit dieser Theorie ausgezeichnet überein. Es läßt sich lediglich sagen, daß zunächst aus einfacheren Molekeln neue Stoffe entstehen, die bei der hohen Temperatur sofort kondensieren und polymerisieren, so daß Verbindungen gebildet werden, die bei den herrschenden Temperaturen bereits wesentlich sta-

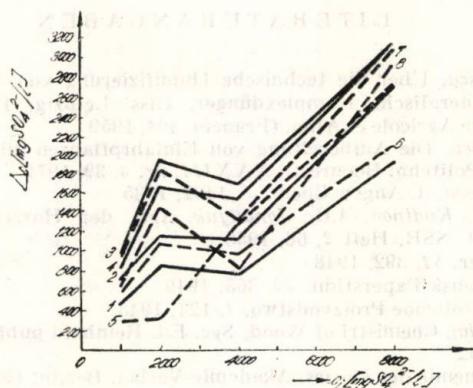


Fig. 1

biler sind⁹. Unter Einfluß von Ammoniak erleidet Cellulose keine Veränderungen¹⁰.

Nährstoffgehalt

Die durch Behandlung mit 10% iger H_3PO_4 dargestellten Präparate enthalten ca 8% Gesamtstickstoff hauptsächlich wasserlöslich (Mono- und Diammoniumphosphate), wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist. Etwa 3% von Stickstoff wird während der thermischen Behandlung in organischen Verbindungen eingeführt. Dieser Stickstoff wird den Pflanzen geliefert erst nach der Mineralisierung von organischer Substanz. Damit enthalten unsere Produkte Leicht- und Schweraufnehmbaren Stickstoff.

Der Gehalt an Gesamtphosphor liegt zwischen 29 und 31%, davon 25% wasserlöslich und 5–6% organisch gebunden. Wir haben bereits erwähnt, daß bei der von uns angewandten Reaktionsbedingungen, Molekülverbindungen, Estern o.ä. entstanden können. Der während der Hydrolyse-reaktion und besonders der thermischen Behandlung in organisch Bindungsformen überführte Phosphor ist so stark gebunden, daß er auch durch Kochen mit Alkalien nicht in Lösung gebracht werden kann¹¹. Der pH-Wert der Präparate liegt bei 5. Für die Pflanzen, die ein Neutrales Milieu verlangen, könnten alkalische reagierende Dünger oder Calciumsalze gleichzeitig anwenden.

Die durchgeführten Pflanzenversuche¹ mit der gewonnenen Produkte führten zu der Schlußfolgerung, daß kein Präparat eine toxische oder Hemmwirkung auf die Haferpflanzen im ersten Wachstumstadium (wenn die Pflanzen am empfindlichsten sind) ausüben. Erwähnenswert ist auch die Feststellung, daß, die geprüften Produkte dank ihrer Sor-

ptionseigenschaften und ihres Pufferungsvermögens allen anderen Vergleichsvarianten vollkommen überlegen waren, wenn die Nährstoffkonzentration in der Bodenlösung sehr groß war.

Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie

Polytechnisches Institut „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ Bukarest

LITERATURANGABEN

1. Gh. C. Constantinescu, Über die technische Humifizierung von Stroh, als Grundlage für organo-mineralische Komplexdünger. Diss. Leipzig, 1966.
2. M. Mesnil, Industrie Agricole et Alim. (France), 303, 1959
3. Gh. C. Constantinescu, Die Aufbereitung von Einjährpflanzern mit H_3PO_4 und H_2O_2 . Bul. Institut. Politehn. București, XXXIII, nr. 3, 39, 1971
4. N.I. Nikitin, I. Orlova, J. Angew Chem., 8, 1402, 1935
5. N.P. Odinzow K.V. Kudinov, A.G., Jgnatjuk, Arb. der Hozzchem., Ind. D. Akad. d. Wiss. Lett. SSR, Heft 2, 68, 1950
6. V. Pauli, Chem. Ber, 81, 392, 1948
7. G. Sander mann, Svensk Paperstidn, 52, 365, 1949
8. J.W. Scharkov, Gidroliznoe Proizvodstvo, 1, 124, 1945
9. E.L. Wise, C.E. Jahn, Chemistri of Wood, Sec. Ed. Reinhold publishing Corporation, New-York, 1952
10. N.I. Nikitin, Die Chemie des Holzes, Akademie-Verlag, Berlin, 1955
11. Ch. Doree, Les Méthodes de la Chimie de la Cellulose, Dunod, Paris, 1949.

Cu privire la umificarea tehnică a plantelor

În lucrarea de față autorul studiază condițiile de reacție chimică a paiului de seară cu acid fosforic în scopul obținerii unor îngrășăminte chimice organice. Autorul studiază atmosfera asupra hidrolizei și reacțiilor de umificare precum și influența tratării termice în mediul neutru a produșilor de hidroliză obținuți, folosind analiza chimică a celor mai importante grupuri de substanțe organice și componente minerale

C. Z. : 678.769

DIFFERENTIAL AND INTEGRAL RATE EQUATION IN MULTICOMPONENT POLYMERIZATION

MARGARETA TOMESCU

Dans ce travail on a déduit la vitesse totale de la copolymérisation multicomposante. L'équation différentielle de la vitesse de réaction a été intégrée analytiquement. L'expression obtenue qui décrit la variation de la conversion en fonction de temps peut être appliquée pour les systèmes dans lesquels ont lieu des modifications négligeables dans la composition du mélange des monomères.

Introduction

A complete description of the copolymerisation requires a knowledge of the dependence relation between copolymer composition conversion and time. The variation in the multicomponent polymer composition as a function of conversion may be calculated by integration of composition differential equations deduced by Walling and Briggs¹ or of simplified equations established by Ham² and separately by Valvassori and Sartori.³ Up to the present, the variation of the reaction rate and respectively of conversion as a function of time has not been theoretically established except for binary copolymerization.⁴⁻⁸

In this note, the equation of the overall rate is established for multicomponent polymerization and a method is suggested for its analytical integration, applicable in the case in which fluctuations in the copolymer composition are negligible.

Influence of rate equation for multicomponent polymerization

To obtain the expression of the reaction rate, we introduce the simplifying assumptions admitted by the classical kinetic scheme of free radical copolymerization: reactions occur in stationary regime and are irreversible; the growth propagation rate depends only upon the terminal monomer units; the value of growth and termination rate constants does not sensibly vary with the length of macromolecules; termination reactions take place by a bimolecular radical mechanism; the probability of termination reactions by primary radicals is negligible.

Let us consider a system formed of three monomers. The total consumption rate of monomers in the system is described by relation:

$$-\frac{d(|M_1| + |M_2| + |M_3|)}{dt} = K_{11}|M_1^\circ|/|M_1| + K_{21}|M_2^\circ|/|M_1| + K_{31}|M_3^\circ|/|M_1| + \\ + K_{12}|M_1^\circ|/|M_2| + K_{22}|M_2^\circ|/|M_2| + K_{32}|M_3^\circ|/|M_2| + \\ + K_{13}|M_1^\circ|/|M_3| + K_{23}|M_2^\circ|/|M_3| + K_{33}|M_3^\circ|/|M_3| \quad (1)$$

* Manuscript received 24 January 1975

Assuming the conditions of the steady-state expressed by relations of the type :

$$K_{ij}/M_i^{\circ}/M_j/ = K_{ji}/M_j^{\circ}/M_i/, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

introducing the binary reactivity ratios $r_{ij} = K_{ii}/K_{ij}$ and proceeding to some substitutions in equation (1) one obtains :

$$\begin{aligned} -\frac{d(|M_1| + |M_2| + |M_3|)}{dt} = & |M_1^{\circ}| \frac{K_{11}}{|M_1|} \left[\left(\frac{|M_1|}{r_{12}} + \frac{|M_3|}{r_{13}} \right) |M_1| + \right. \\ & + \frac{r_{21}}{r_{12}} \left(\frac{|M_1|}{r_{21}} + |M_2| + \frac{|M_3|}{r_{23}} \right) |M_2| + \frac{r_{31}}{r_{13}} \left(\frac{|M_1|}{r_{31}} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{|M_2|}{r_{32}} + |M_3| \right) |M_3| \right] \quad (3) \end{aligned}$$

We have noted by $|M_i^{\circ}|$ the molar concentration of the macroradical with the terminal unit „i”; $|M|$ the molar concentration of monomer feed; K_{ij} , the rate constant of the reaction of an active growing chain end M_i° with monomer M_j .

If the decomposition of the initiator takes place by a first order, reaction, the initiation rate will be :

$$V_i = 2 f K_s / I_0 / \exp (- K_s \cdot t) \quad (4)$$

In relation (4) we have noted by f , the efficiency of the initiator; K_s , the splitting rate constant of the initiator; I_0 , the molar concentration of the initiator; t , time.

In the case in which the termination reaction is chemically controlled, the termination rate is given by relation :

$$\begin{aligned} V_t = 2 [& K_{11}/M_1^{\circ 2} + K_{12}/M_2^{\circ 2} + K_{13}/M_3^{\circ 2} + 2 K_{12}/M_1^{\circ}/M_2^{\circ} + \\ & + 2 K_{13}/M_1^{\circ}/M_3^{\circ} + 2 K_{23}/M_2^{\circ}/M_3^{\circ}] \quad (5) \end{aligned}$$

By expressing concentrations $|M_2^{\circ}|$, $|M_3^{\circ}|$ as a function of the concentration of macroradicals $|M_1^{\circ}|$ by means of equations (2) one obtains :

$$\begin{aligned} V_t = 2/M_1^{\circ} \frac{2K_{11}^2}{|M_1|^2} \left[\frac{K_{11}}{K_{11}^2} |M_1|^2 + \frac{K_{12}}{K_{22}^2} \left(\frac{r_{21}}{r_{12}} \right)^2 |M_2|^2 + \frac{K_{13}}{K_{33}^2} \left(\frac{r_{31}}{r_{13}} \right)^2 |M_3|^2 + \right. \\ + 2 \frac{K_{12}}{K_{11}K_{22}} \cdot \left(\frac{r_{21}}{r_{12}} \right) |M_1|/|M_2| + 2 \frac{K_{13}}{K_{11}K_{33}} \cdot \frac{r_{31}}{r_{13}} |M_1|/|M_3| + \\ \left. + 2 \frac{K_{23}}{K_{22}K_{33}} \cdot \left(\frac{r_{21}}{r_{12}} \cdot \frac{r_{31}}{r_{13}} \right) |M_2|/|M_3| \right] = 2 |M_1^{\circ}|^2 \frac{K_{11}^2}{|M_1|^2} K_t' \quad (6) \end{aligned}$$

K'_i of equation (6) corresponds to the group of terms in parenthesis. The constants in the expression of K'_i are independently measurable magnitudes in copolymerisation and homoölymerization reactions except for the crossed termination rate constant K_{ij} whose value is given by relation ⁴:

$$K_{ij} = \emptyset (K_{ii} \cdot K_{jj})^{1/2} \quad (7)$$

K_{ii} and K_{jj} represent termination rate constants of homopolymerization reactions of monomers i, j respectively. The determination of factor $\emptyset$ was discussed in other publications^{4,9-10}.

If the termination reaction is diffusion-controlled, the termination rate may be calculated by the following relation ⁷:

$$V_t = 2K'_t / M_T^{\circ/2} = 2K'_t [/M_1^{\circ}/ + /M_2^{\circ}/ + /M_3^{\circ}/]^2 \quad (8)$$

in which $/M_T^{\circ}/$ represents the total concentration of macroradicals. Relation (7) may assume the form:

$$V_t = 2K_{11}^2 \frac{/M_1^{\circ/2}/}{/M_1^{\circ/2}/} K'_t \left[\frac{/M_1^{\circ}/}{K_{11}} + \frac{/M_2^{\circ}/}{K_{22}} \cdot \frac{r_{21}}{r_{22}} + \frac{/M_3^{\circ}/}{K_{33}} \cdot \frac{r_{31}}{r_{13}} \right]^2 \quad (9)$$

In equation (9), one single value was used for the termination constant ^{10,11} which may be calculated by means of North's relation ¹¹.

An examination of relations (6) and (9) shows that apparently the termination rate may be expressed by the same relation regardless of the termination mechanism:

$$V_t = 2K_{11}^2 \frac{/M_1^{\circ/2}/}{/M_1^{\circ/2}/} K_t \quad (10)$$

The value of constant K_t will be calculated according to relation (6) or (9), taking, in the consideration the termination mechanism.

Since under steady-state conditions, $V_i = V_t$, we may calculate the concentration of macroradicals $/M_1^{\circ}/$:

$$/M_1^{\circ}/ = \frac{[f K_s / I_0 / \exp(-K_s \cdot t)]^{1/2} / M_1 /}{K_{11} K_t^{1/2}} \quad (11)$$

By introducing this expression into equation (3) one obtains the reaction rate equation:

$$-\frac{d/M/}{dt} = \frac{\left[\sum_{j=1}^n /M_j/ \frac{r_{ji}}{r_{ij}} (/M_i/r_{ji}^{-1}) \right] [f K_s / I_0 / \exp(-K_s \cdot t)]^{1/2}}{K_t^{1/2}} \quad (12)$$

By applying the same calculation hypotheses and the same reasoning to a system formed of n components, one obtains the general equation of the copolymerization rate:

$$-\frac{d/M/}{dt} = \frac{\left[\sum_{j=1}^n /M/ \frac{r_{ji}}{r_{ij}} (/M_i/r_{ji}^{-1}) \right] [f K_s / I_0 / \exp(-K_s \cdot t)]^{1/2}}{K_t^{1/2}} \quad (13)$$

Equation (13) describes the reaction rate in multicomponent polymerization relative to the composition of the monomers mixture, to the binary reactivity, ratios, to the splitting constant of the initiator, to its efficiency and concentration and also to the termination rate constant and to time.

Magnitudes K_s and K_t have constant values for a given temperature.

In the case of binary systems copolymerization, $n = 2$, in which the termination reaction is chemically controlled and the decomposition rate of the initiator does not vary in time, equation (13) takes the form suggested by Walling⁴.

Integration of the copolymerization rate equation

By applying the relation which conditions the monomer instantaneous molar fraction in the copolymer :

$$\frac{d/M_i/}{d/M/} = \frac{|M_1/ \sum_{i=1}^n |M_i/r_{1i}^{-1}|}{\sum_{i=1}^n |M_j/ \frac{r_{ji}}{r_{ij}} (|M_i/r_{ji}^{-1}|)} \quad (14)$$

it is possible to modify equation (13) in a more suitable form for the calculation :

$$-\frac{d/M_1/}{|M_1/} = \frac{\left[\sum_{i=1}^n |M_i/r_{1i}^{-1}| \right] [fK_s/I_0/\exp(-K_s \cdot t)]^{1/2}}{K_t^{1/2}} \quad (15)$$

The analytical integration of the differential equation (10) is possible for cases in which the composition of monomers mixture remains practically constant during copolymerization, in the chosen field of values. This condition is fulfilled by monomers systems which display during copolymerization an azeotropic or approximately azeotropic behaviour.

From findings reported in the literature^{7,8}, a relatively large number of monomers systems present a weak fluctuation of the composition for a large range of values of the initial monomer feed.

By integration of the differential equation (15) in the interval from zero time to t , one obtains :

$$\ln \frac{|M_1/}{|M_1/0} = -2 \left[\sum_{i=1}^n |M_i/r_{1i}^{-1}| \right] \left(\frac{f/I_0}{K_s \cdot K_t} \right)^{1/2} [\exp(-K_s \cdot t/2) - 1] \quad (16)$$

In the above relation, we have noted by $|M_1/0$ the molar concentration of monomer M_1 in the initial mixture.

For $n = 2$, relation (16) has the same form as the integrated equation of the reaction rate proposed in the literature for certain special cases of binary copolymerization.^{6,8}

In the case in which significant changes appear in the composition of monomers mixture during copolymerization, the application of equation (16) is no more possible. In these cases the numerical integration of the differential equation (13) is necessary considering very short time intervals in which the composition of the monomer mixture does not practically vary.

Conclusions

This paper has been concerned with inferring the equations which describe the copolymerization rate of a system formed of n monomers as a function of measurable magnitudes of the homopolymerization and copolymerization reactions. A method of analytical integration of the rate equation has been proposed, which is applicable for systems in which no substantial modifications appear during the reaction in the composition of the monomer feed. In the case of the copolymerization of systems in which the modifications in the composition of the monomer feed are not negligible, the possibility of applying a numerical integration method has been considered.

Physical Chemistry Department
Polytechnical Institut „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ Bucharest

REFERENCES

1. C. Walling, E.R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774 (1945).
2. G.E. Ham, J. Polymer Sci., A2, 2735 (1964).
3. A. Valbassori, G. Sartori, Rend. Inst. Lombardo Sci., A 96, 107 (1962).
4. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930 (1949).
5. H.W. Melville, B. Noble, W.F. Watson, J. Polymer Sci., 2, 229 (1947).
6. E.H. de Butts- J. Amer. Chem. Soc., 72, 411 (1950).
7. K.F. O'Driscoll, R. Knorr, Macromolecules, 1, 3671 (1968).
8. K.F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., B2, 869 (1964).
9. K. Ito, J. Polymer Sci., A-1, 8, 2819 (1970).
10. E.P. Bonsall, L. Valentine, H.W. Melville, Trans. Faraday Soc., 48, 763 (1952).
11. A.M. North, Polymer, 4, 134 (1963).

Ecuatia diferențială integrală de viteză a polimerizării multicomponente

În această lucrare s-a dedus ecuația vitezei totale pentru polimerizarea multicomponentă. Ecuatia diferențială a vitezei de reacție a fost integrată analitic. Expresia obținută care descrie variația conversiei în funcție de timp poate fi aplicată la sistemele de monomeri în care, în timpul copolimerizării apar modificări neglijabile în compoziția amestecului de monomeri.

NOTĂ

C.Z.: 547.822.7

**LE DOSAGE DU Pd (II) EN UTILISANT DES AMINES AU NOYAU
PYRIDINIQUE
(Note II)**

CARMEN AMBRUS, NELY DEMIAN.

On a dosé le Pd(II) en utilisant les 2,4- et 2,6-lutidines qui forment, en présence des thiocyanures, des combinaisons complexes peu solubles avec cet ion métallique.

En présence des thiocyanures l'ion Pd(II) donne avec les amines des combinaisons complexes stables et d'une faible solubilité dans l'eau. Ces combinaisons correspondent à la formule générale $\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{A}_2$, dans l'eau. Ces combinaisons correspondent à la formule générale $\text{Pd}(\text{SCN})_2\text{A}_2$, dans laquelle A représente l'amine; ce sont donc des diammines. Elles s'obtiennent sous la forme de précipités microcristallins dont la couleur est pour la plupart jaune.

Nous avons synthétisé de semblables combinaisons, en utilisant, entre autres amines, la pyridine et ses dérivés substitués (1).

Nous avons établi (2) une méthode rapide et sensible de dosage gravimétrique du Pd(II). Dans la note présente on propose une méthode similaire pour doser le même ion métallique en le précipitant avec les 2,4 — et 2,6-lutidines.

Description du procédé.

On utilise des solutions faiblement acides de PdCl_2 , de concentrations comprises entre 0,09 et 0,005 M, auxquelles on ajoute par petites portions et en agitant les amines (solutions aqueuses). Ainsi se forment des précipités jaunâtres, solubles dans un excès de l'amine. Ensuite on ajoute 0,1—0,2 g KSCN ou NH_4SCN cristallisés, ce qui a pour résultat la formation instantanée des précipités jaunes microcristallins de $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ lutid₂. Après avoir laissé en repos pendant dix minutes, on filtre sur une trompe à vide (creuset G4), on lave les précipités 5—6 fois à l'eau, on les sèche dans un exicateur à vide et on pèse.

Le facteur de transformation est $F = 0,24312$.

Dans le tableau qui suit sont réunis les résultats des dosages.

* Ouvrage reçu à la rédaction le 26 mars 1975.

Solution ml	$\text{Pd}(\text{SCN})_2$ lut ₂ g	Pd dans la solution, g	Pd déterminé g	Difference mg
		$\text{Pd}(\text{SCN})_2(2,6\text{-lutid})_2$		
10	0,2048	0,05	0,0499	0,1
10	0,2050	0,05	0,0500	—
10	0,2048	0,05	0,0499	0,1
10	0,2049	0,05	0,0499	0,1
10	0,2049	0,05	0,0499	0,1
8	0,1636	0,04	0,0398	0,2
8	0,1636	0,04	0,0398	0,2
8	0,1640	0,04	0,0400	—
8	0,1638	0,04	0,0399	0,1
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1
5	0,1022	0,025	0,0248	0,2
5	0,1022	0,025	0,0248	0,2
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1
		$\text{Pd}(\text{SCN})_2(2,4\text{-lutid})_2$		
10	0,2049	0,05	0,0499	0,1
10	0,2049	0,05	0,0499	0,1
10	0,2050	0,05	0,0500	—
10	0,2049	0,05	0,0499	0,1
10	0,2048	0,05	0,0498	0,2
8	0,1638	0,04	0,0399	0,1
8	0,1638	0,04	0,0399	0,1
8	0,1640	0,04	0,0400	—
8	0,1636	0,04	0,0398	0,2
8	0,1636	0,04	0,0398	0,2
5	0,1022	0,025	0,0248	0,2
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1
5	0,1022	0,025	0,0248	0,2
5	0,1024	0,025	0,0249	0,1

En comparant les résultats obtenus en utilisant la méthode proposée dans la note présente, avec ceux de la note antérieure (2), on peut constater que le dosage sous la forme des combinaisons complexes avec les lutidines a une précision supérieure. La méthode est rapide, la durée moyenne d'un dosage étant de 30—40 minutes.

Le laboratoire de chimie générale
Institut Polytechnique „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ Bucarest

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Spacu, D. Camboli, Anal. Univ. Buc. XIII (2), 117 (1964)
2. D. Camboli, Nely Demian, Carmen Ambrus, Anal. Univ. Buc. XXL (2), 103 (1972).

Dozarea gravimetrică a Pd(II)

S-a efectuat dozarea gravimetrică a Pd(II) folosind 2,4—2,6 — lutidine care formează în prezența sulfocianurilor combinații complexe greu solubile, cu acest ion metalic.

METALURGIE

C.Z.: 621.74 :669.3/621.365.2

CERCETĂRI PRIVIND REDUCEREA PIERDERILOR DE CUPRU ÎN PROCESUL DE TOPIRE ÎN CUPTORUL CU VATRĂ*

FL. OPREA, RODICA ROMAN

În cadrul lucrării se pun în evidență principalele procese fizico-chimice care au loc la topirea pentru mată și corelația lor cu pierderile de cupru în zguri. Cercetările experimentale efectuate au remarcat principalii parametri tehnologici care pot contribui la creșterea randamentului de obținerea cuprului: micșorarea conținutului de oxigen în sistemul zgură—mată—atmosferă gazoasă; menținerea temperaturii în timpul procesului la limita superioară; utilizarea CaSO_4 în calitate de fondant în prezența unei cantități reduse de coqs, schimbarea compoziției zgurei pentru a se crea posibilitatea preluării unor materiale complexe cu conținut de Cu, Pb și Zn.

Introducere

Reducerea pierderilor de metal în zguri constituie o preocupare deosebită în ultimii ani odată cu intensificarea proceselor de topire a concentratelor cuproase. Aceste pierderi sînt influențate direct atît de fenomenele care au loc între mată și zgură cît și de proprietățile fizico-chimice ale zgurii.

În timpul elaborării în sistemul zgură—mată au loc numeroase fenomene ca: fenomene de transport (sedimentarea, flotația gazoasă) fenomene de coalescență (fuzionare izotermică, coalescența prin sedimentare, prin flotație gazoasă și turbionare); fenomene de selecție (superficială, gravitațională) care au un rol foarte important asupra pierderilor de cupru. Scopul lucrării este de a scoate în evidență procesele fizico-chimice care condiționează aceste pierderi, și stabilirea unor noi parametri tehnologici care au menirea să contribuie la intensificarea topirii pentru mată și implicit la reducerea pierderilor de metal.

2. Corelația dintre unele procese fizico-chimice de la topirea pentru mată și pierderile de metal

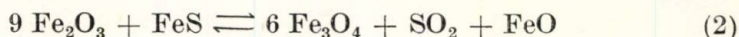
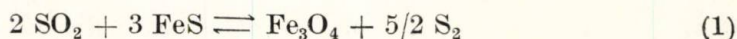
Factorii mai importanți care influențează în mare măsură pierderile de cupru la topirea pentru mată sînt: magnetita și conținutul de oxigen.

Magnetita are un rol negativ în procesul de topire deoarece formează un strat intermediar între mată și zgură îngreunînd separarea celor două produse, mărește vîscozitatea zgurilor avînd o temperatură ridicată de topire, favorizează formarea lipiturilor în cuptor.

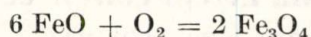
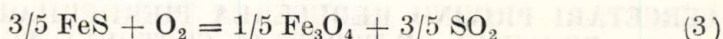
Apariția magnetitei în procesul de topire în cuptorul cu vatră se poate datora următoarelor surse: materialul prăjit parțial supus topirii care conține cantități apreciabile de Fe_3O_4 , existența sa în zgurile de

* Manuscris predat redacției la data de 24 ianuarie 1977

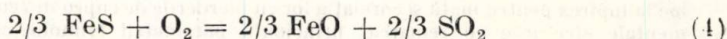
convertizor și formarea sa pe baza unor reacții chimice secundare de forma :



La temperaturi mai mari de 1 473°K formarea magnetitei are la bază următoarele reacții :



La temperaturi mai mari de 1 473°K predomină reacția :



Influența temperaturii asupra reducerii magnetitei este prezentată în fig. 1.

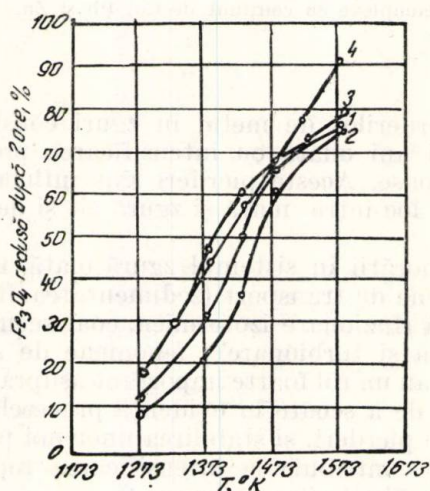
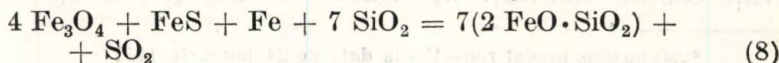
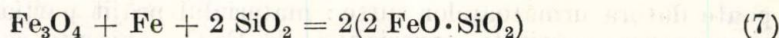
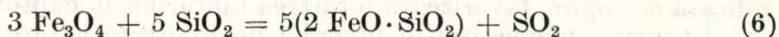
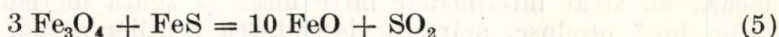
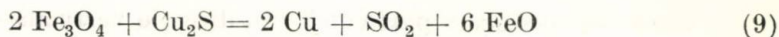


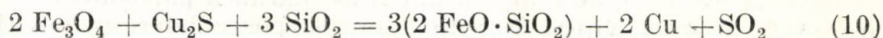
Fig. 1. Influența temperaturii asupra reducerii magnetitei: 1 — 80 % Fe_3O_4 + 20 % FeS ; 2 — 67 % Fe_3O_4 + 33 % FeS ; 3 — 50 % Fe_3O_4 + 50 % FeS ; 4 — 33 % Fe_3O_4 + 67 % FeS .

O contribuție însemnată la reducerea magnetitei o au interacțiunile chimice conform reacțiilor :





$$\Delta G_T^0 = 135\,200 - 74,87 T$$



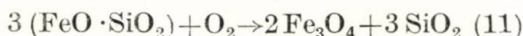
$$\Delta G_T^0 = 61\,600 - 33,60 T; T < 1\,478^\circ\text{K}$$

$$\Delta G_T^0 = 118\,360 - 79,6 T; T > 1\,478^\circ\text{K}$$

Dependența entalpiei libere a reacțiilor (5, 6, 7, 8, 9, 10) este prezentă în fig. 2.

În condițiile industriale cele mai probabile reacții de reducere a magnetite, în cuptorul cu vatră sint reacțiile (6)-(7), (8), care se pot desfășura mai intens în prezența silicei în calitate de fondant.

Pe de altă parte atmosfera oxidantă a mediului gazos din cuptor determină creșterea conținutului de magnetită în zgură conform reacției :



În aceste condiții, energia de legătură a mamei se micșorează datorită înlocuirii sulfului cu oxigenul având ca efect creșterea conținutului de cupru dizolvat în zgură. Odată cu creșterea conținutului de magnetită în mată crește și conținutul de cupru dizolvat în zgură.

În condițiile industriale pierderile de cupru în zgurile de la cuptorul cu vatră se pot clasifica în 2 categorii :

- pierderi cu caracter mecanic
- pierderi cu caracter electrochimic

Forma principală a pierderilor mecanice o constituie particulele de mată antrenate mecanic în zgură datorită în primul rând compoziției necorespunzătoare a zgurii și temperaturii scăzute a băii metalice. Pierderile mecanice se mai datoresc și gradului nesatisfăcător de separarea produselor topirii. Aceste pierderi sint proporționale cu viteza și timpul de separare al celor 2 faze. Topitura din cuptor se poate împărți în 3 straturi : stratul superior format dintr-un amestec de zgură și mată care este mobil, un strat intermediar asemănător cu cel superior dar imobil și un strat inferior care este format din mată.

Viteza de mișcare a particulelor de mată din stratul superior de zgură în direcție orizontală (v_1) se poate exprima prin relația :

$$v_1 = 3 \cdot 10^{-6} \frac{Q}{F} \quad (12)$$

în care : Q — cantitatea de șarjă topită în unitatea de timp ;
 F — suprafața secțiunii transversale a stratului superior mobil de zgură amestecat cu mată.

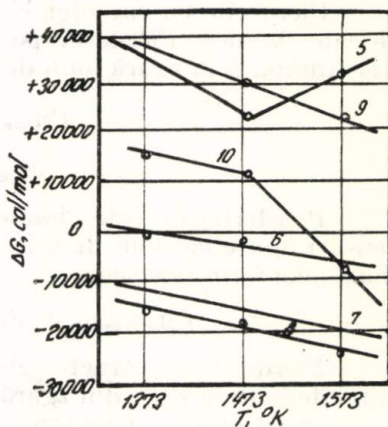


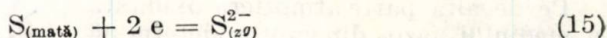
Fig. 2. Dependenta entalpiei libere a reacțiilor (5), (6), (7) (8), (9) și (10) de temperatură.

Viteza de mișcare a particulelor în direcție verticală (v_2) depinde de diferența între greutatea specifică a masei (γ_m) și a zgurei (γ_{zg}) de viscozitatea zgurei (η_{zg}), de temperatură și de mărimea particulelor de mată între 0,2—1 000 μ , viteza de sedimentare se poate determina cu ajutorul relației :

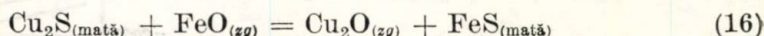
$$v_2 = \frac{2}{9} \frac{g r^2}{\eta_{zg}} (\gamma_m - \gamma_{zg}). \quad (13)$$

Cu cît diferența ($\gamma_m - \gamma_{zg}$) este mai mare cu atît separarea masei de zgură se face mai bine și deci conținutul de cupru în zgură va fi mai mic.

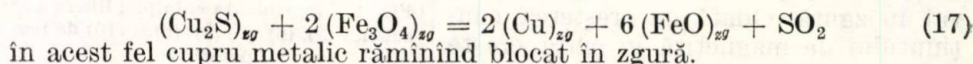
Pierderile cu caracter electrochimic pot avea loc pe cale fizică sau pe cale chimică. Pierderile pe cale fizică au loc cînd la limita interfazică trec din mată în zgură ionii de cupru și sulf conform reacțiilor :



Pierderile pe cale chimică au loc cînd la limita interfazică trec în sensuri opuse cationii de Cu^{2+} (din mată în zgură) și Fe^{2-} (din zgură în mată) conform reacției :



Pierderile cu caracter electrochimic cresc odată cu creșterea numărului de ioni de Fe^{3+} din zgură ; în aceste condiții Cu_2S dizolvată în zgură poate reacționa cu magnetita conform reacției :



3. Tehnica experimentală

Cercetările experimentale efectuate au urmărit stabilirea factorilor tehnologici de bază care condiționează topirea șarjei cuproase în condiții diferite de lucru. Compoziția chimică a încărcăturii s-a încadrat în următoarele limite : 9—12 % Cu ; 24—32 % S ; 28—29 % Fe ; 3—5 % Pb ; 5—6 % Zn. Ca fondant s-a utilizat nisip cuarțos. Nu s-a introdus fondant bazic deoarece șarja asigură 6—8 % CaO în zgură. Topirea șarjei s-a realizat în creuzete refractare în cuptoare cu gaz în domeniul de temperatură 1 200—1 400°C. După decantare și răcire probele au fost analizate chimic și metalografic.

S-au făcut trei serii de experiențe. Prima serie a constatat în topirea șarjei cu obținerea următoarelor compoziții de mată și zgură :

Nr. seriei de experiențe	Compoziția medie a masei	Compoziția medie a zgurilor		
	Cu %	FeO %	SiO ₂ %	CaO %
1	22—23	49	37	5
2	23—24	50	36	5
3	24—25	49	38	5,5

Rezultatele obținute au arătat că în acest caz nu s-au putut obține decît mate sărace (12—24 % Cu) și zguri cu un conținut ridicat de cupru (0,7—1,5 % Cu). Deoarece șarja a conținut o cantitate destul de mare de plumb și zinc, zgura s-a caracterizat printr-o viscozitate mare îngreunînd separarea de mată, aceasta avînd ca efect creșterea pierderilor de cupru în zgură. De asemenea, analizele chimice au indicat un conținut ridicat de Fe_3O_4 (11—18 %).

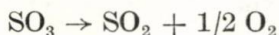
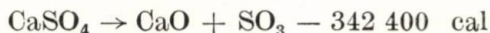
În a doua serie de experiențe la topirea pentru mată s-au folosit șarje cu conținut de cupru mai ridicat (15—17 % față de 9—12 %).

Rezultatele obținute au arătat o micșorare a pierderilor de cupru în zgură, deci îmbunătățirea randamentului de extracție a cuprului.

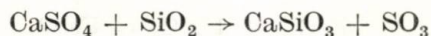
În a treia serie de experiențe s-a folosit ca fondant $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fără adaos de carbon sau cu adaos de carbon (2—3 % C). În toate experiențele s-a căutat să se obțină o zgură de topire :



În aceste condiții sulfatul de calciu introdus în încărcătura supusă topirii disociază termic conform reacției :

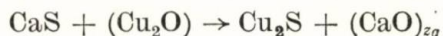
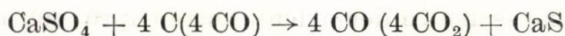


Disocierea CaSO_4 poate fi favorizată și de reacția :



Rezultatele au arătat că matele obținute în aceste experiențe sînt mai bogate (26—30 % Cu), zgura are o mai mare fluiditate, astfel pierderile de Cu pe cale mecanică fiind mai reduse (0,2—0,5 % Cu). De asemenea temperatura băii a crescut mult mai repede, iar topitura s-a aflat într-o continuă agitare.

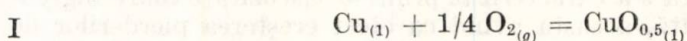
În cazul adăugării carbonului în șarjă (2—3 % C), s-au putut desfășura o serie de reacții chimice suplimentare de forma :



În aceste condiții în experiențele efectuate s-a putut arăta că pierderile de Cu în zgură pot fi micșorate, zgurile obținute în astfel de condiții au conținut cca 0,3 % Cu.

În condițiile experimentale, pierderile de cupru în zguri au fost condiționate de o serie de parametri ;

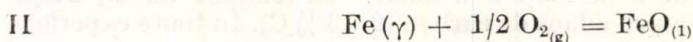
Cercetările efectuate au arătat că în zguri este mai probabilă prezența $\text{CuO}_{0.5}$ decât cea a Cu_2O . În felul acesta, principalele reacții chimice care se produc în topitură sînt de forma :



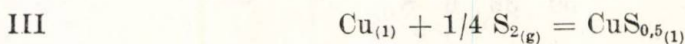
$$K_{\text{I}} = \frac{a_{\text{CuO}_{0.5}}}{a_{\text{Cu}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}}$$

respectiv :

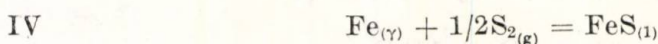
$$a_{\text{CuO}_{0.5}} = K_{\text{I}} \cdot a_{\text{Cu}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}$$



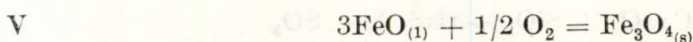
$$K_{\text{II}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



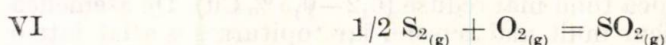
$$K_{\text{III}} = \frac{a_{\text{CuS}_{0.5}}}{a_{\text{Cu}} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/4}}$$



$$K_{\text{IV}} = \frac{a_{\text{FeS}}}{a_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2}}$$



$$K_{\text{V}} = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{FeO}}^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



$$K_{\text{VI}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Dacă se ține seama că dependența între cupru conținut în zgură ca oxid și activitatea a_{CuO} , se poate exprima prin ecuația :

$$(\% \text{Cu})_{\text{oxid}} = 35,9 \cdot a_{\text{CuO}_{0.5}}$$

relația de calcul pentru determinarea conținutului de Cu dizolvat în zgură ca oxid va fi de forma :

$$(\% \text{Cu})_{\text{oxid}} = 35,9 \cdot \frac{K_{\text{I}} \cdot K_{\text{IV}}^{1/2}}{K_{\text{II}}^{1/2} \cdot K_{\text{III}}} \cdot \frac{a_{\text{FeO}}^{1/2} \cdot a_{\text{CuS}_{0.5}}}{a_{\text{FeS}}^{1/2}}$$

În toate cercetările efectuate oxidul de cupru sub formă liberă sau legat sub formă de silicați sau de feriți a fost prezent în zguri în cantități reduse (cca 20—25 % din conținutul de Cu din zguri), ceea ce se explică prin afinitatea mare a Cu față de S și existența în șarja supusă topirii a unei cantități însemnate de sulfuri.

4. Concluzii

Studiile teoretice și experimentale efectuate privind topirea pentru mată în cuptorul cu vatră, au condus la stabilirea unor parametri care condiționează în mod direct pierderile de Cu în zguri :

— Micșorarea conținutului de oxigen în sistemul zgură-mată-atmosferă gazoasă și îmbunătățirea condițiilor de separare a mătii de zgură conduc la reducerea pierderilor de cupru ;

— Menținerea temperaturii în timpul procesului la limita superioară, ceea ce are ca efect micșorarea vâscozității, mărirea tensiunii superficiale a fazei sulfuroase și scăderea conținutului de magnetită

— Utilizarea CaSO_4 în calitate de fondant are ca efect îmbunătățirea randamentului de extracție a cuprului și obținerea unor zguri cu un conținut mai scăzut de cupru (0,2—0,5 față de 0,7—1,5 %) ;

— Schimbarea compoziției zgurii prin înlocuirea parțială a FeO cu CaO sau mărirea acidității determină reducerea solubilității cuprului în zgură. Zgura cu 6—8 % CaO avînd o fluiditate mai bună creează posibilitatea prelucrării unor șarje cu conținut mai ridicat de Pb și Zn.

Catedra de metalurgie a metalelor neferoase

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Oprea Fl., Teoria proceselor metalurgice. Editura tehnică, București 1966.
 2. Szekely Julian, Rate Phenomena in Process Metallurgy New-York, London.
 3. Smirnov, V.I. ș.a., Metalurgia Cu, Ni, Co, vol. I, Moscova, 1966.
- Borderou de figuri

Some Experimental Research Concerning the Copper Lasses in the Reverberatory Furnace Smelting

This paper discuss the main process which are taking place at the reverberatory furnace smelting as well as their correlation with the copper lasses in slugs. As our experiments has shown an increasing copper efficiency is determined by the following technological conditions : a decreasing content of oxigen in the system slag — matte ; a constant temperature nearly to upper limit decring the process ; use of CaSO_4 as flux ; a change in slag composition in order to facilitate extraction of the complex concentrates with significant contents of copper, lead and zinc.

C.Z.: 669.18/669.718

CERCETĂRI PRIVIND NEOMOGENITĂȚILE CHIMICE ȘI STRUCTURALE CE APAR ÎN PIESELE FORJATE DE SECȚIUNE MARE, DIN OȚELURI FERITO-PERLITICE DE TIP CROM-MOLIBDEN-NICHEL*

N. GERU, T. DULĂMIȚĂ, D. CHIRCĂ, M. MARIN, M. URSACHE, GEORGETA GORAȘ, LUCIA CINCĂ, D. BOJIN, MARIA BOLGIU.

În lucrare sînt cuprinse rezultatele cercetărilor privind apariția neomogenităților chimice și structurale în secțiunea pieselor grele forjate din oțeluri ferito-perlitice slab aliate cu crom nichel și molibden; influența acestora asupra caracteristicilor mecanice impuse acestor materiale și în primul rînd asupra temperaturii de tranziție ductil-fragil (NDT).

Dezvoltarea industriei constructoare de mașini grele, a transporturilor feroviare și navale, a energiei clasice și nucleare face necesară utilizarea unor piese de mari dimensiuni care să satisfacă unor condiții severe de lucru ca temperaturi coborîte, medii corozive etc. Aceste condiții impun în primul rînd ca materialele să posede tenacitate ridicată la temperaturi scăzute adică temperatură de tranziție ductil-fragil (NDT) mică; sudabilitatea bună și proprietăți uniforme pe secțiune.

Obținerea unor proprietăți uniforme pe secțiune este condiționată de realizarea unei compoziții chimice și a unei structuri uniforme pe toată grosimea produsului. Mici variații în compoziția chimică (segregații) pot produce pe secțiune diferențe structurale însemnate care afectează, negativ, deosebit de puternic temperatura NDT.

Dintre oțelurile utilizate pentru obținerea unor astfel de produse fac parte și oțelurile ferito-perlitice slab aliate cu crom, nichel și molibden, care pot fi folosite fie în stare normalizată fie în stare îmbunătățită.

Prezenta lucrare are ca obiect studierea neomogenităților chimice și structurale care se produc la turnarea și forjarea unor piese de mari dimensiuni obținute dintr-un astfel de oțel, cu următoarea compoziție medie globală: C = 0,267; Mn = 0,689; Si = 0,216; Cr = 0,348; Mo = 0,606; Ni = 0,690; S = 0,10; P = 0,010.

Pentru punerea în evidență a diferitelor tipuri de neomogenități au fost efectuate determinări privind segregatiile macro și microscopice, structura microscopică și mărimea grăuntelui austenitic.

Segregațiile macroscopice au fost determinate prin analiză chimică pe probe cu dimensiunile 25 × 40 × 20 mm prelevate pe diagonala unor plăci forjate la dimensiunile 180 × 550 × 520 mm și tratate termic conform regimului din figura 1. Rezultatele analizei chimice la cuantovac sînt

* Manuscris predat redacției la data de 20 ianuarie 1977

prezentate în graficele din figurile 2,3 și 4, iar determinările chimice efectuate prin metoda clasică sînt date în tabelul 1. Pe diagramele de variație a compoziției chimice s-a trasat pentru fiecare element valoarea medie rezultată din analiza tuturor probelor. Abaterile de la valoarea

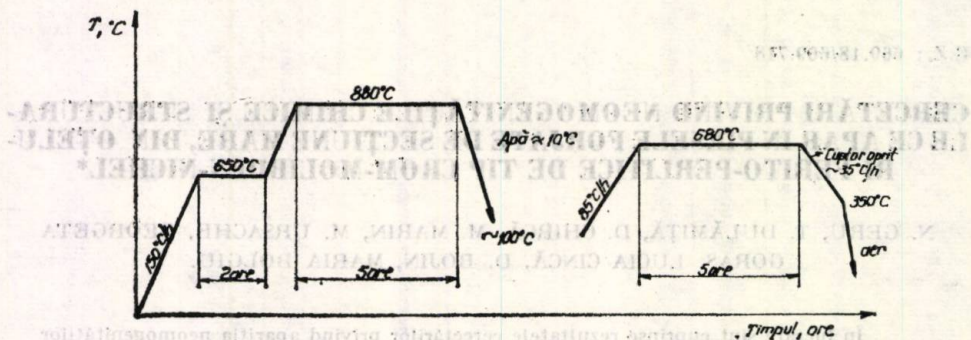


Fig. 1. — Regimul de tratament termic final aplicat plăcii de oțel cu dimensiunile 180 x 550 x 520 mm.

Tabelul 1

Compoziția chimică a celor 21 probe determinată prin metoda clasică

Nr. crt.	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Mo %
2	0,24	0,63	0,17	0,012	0,014	0,34	0,58
3	0,24	0,67	0,19	0,013	0,014	0,35	0,58
4	0,24	0,64	0,19	0,014	0,014	0,35	0,58
5	0,24	0,68	0,20	0,012	0,014	0,35	0,58
6	0,25	0,58	0,19	0,013	0,014	0,34	0,60
7	0,27	0,67	0,16	0,012	0,014	0,35	0,58
8	0,26	0,67	0,18	0,013	0,013	0,35	0,60
9	0,25	0,69	0,18	0,013	0,014	0,35	0,58
10	0,25	0,69	0,18	0,014	0,014	0,35	0,58
11	0,25	0,63	0,18	0,013	0,014	0,35	0,58
12	0,26	0,69	0,18	0,014	0,014	0,35	0,58
13	0,27	0,68	0,18	0,013	0,014	0,35	0,58
14	0,27	0,71	0,18	0,012	0,013	0,35	0,59
15	0,26	0,68	0,16	0,011	0,012	0,35	0,57
16	0,25	0,71	0,17	0,012	0,012	0,35	0,57
16	0,25	0,71	0,17	0,012	0,012	0,35	0,57
17	0,25	0,70	0,18	0,011	0,012	0,35	0,57
18	0,25	0,71	0,18	0,012	0,012	0,35	0,58
19	0,25	0,70	0,16	0,011	0,013	0,35	0,58
20	0,24	0,70	0,17	0,012	0,012	0,35	0,58
21	0,24	0,70	0,18	0,013	—	—	—

medie globală a concentrației elementelor este dată în tabelul 2. Analiza rezultatelor privind compoziția chimică arată :

a) Carbonul are o valoare medie de 0,25 % față de 0,235 % (valoare minimă) și 0,30 % (valoare maximă); valorile maxime sînt înregistrate

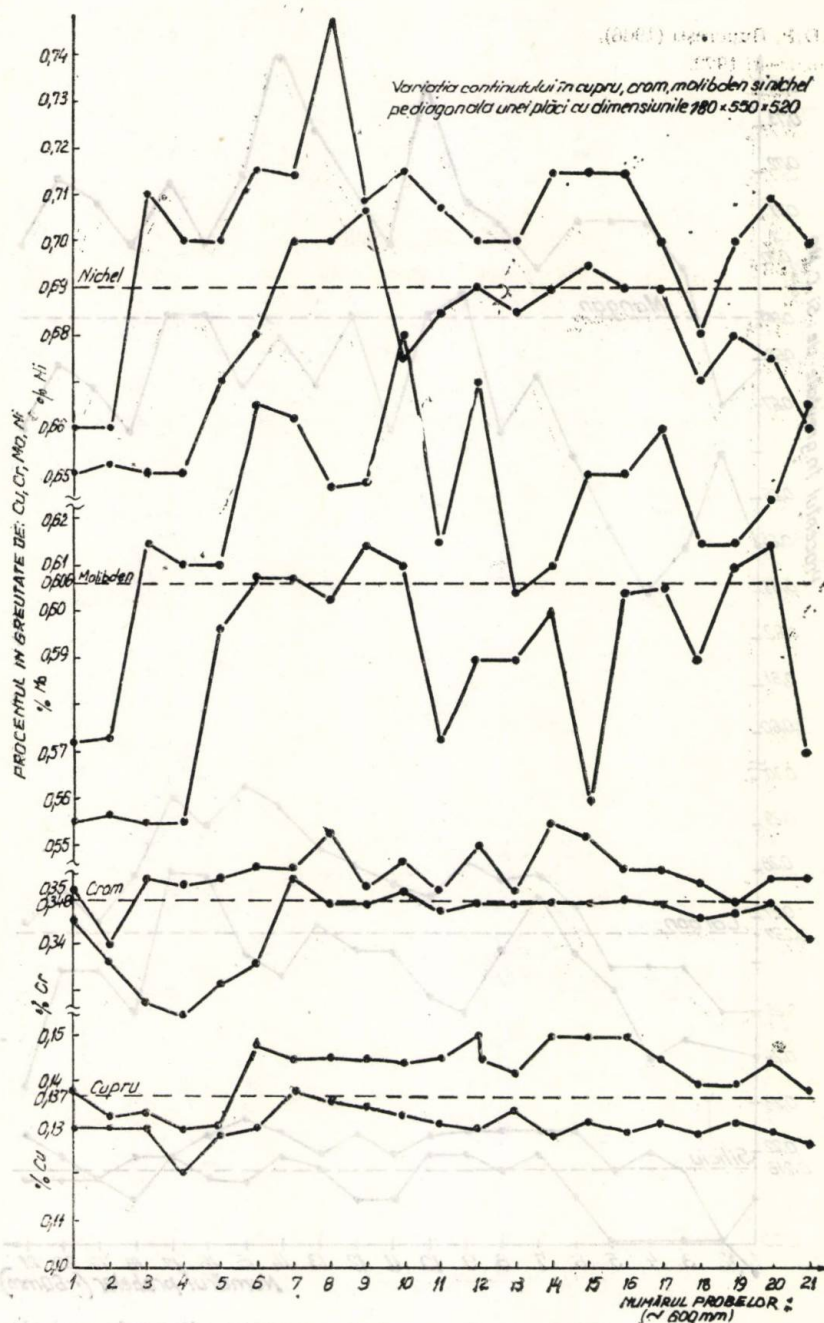


Fig. 2 — Variația conținutului în cupru, crom, molibden și nichel pe diagonală a unei plăci cu dimensiunile 180 × 550 × 520 mm.

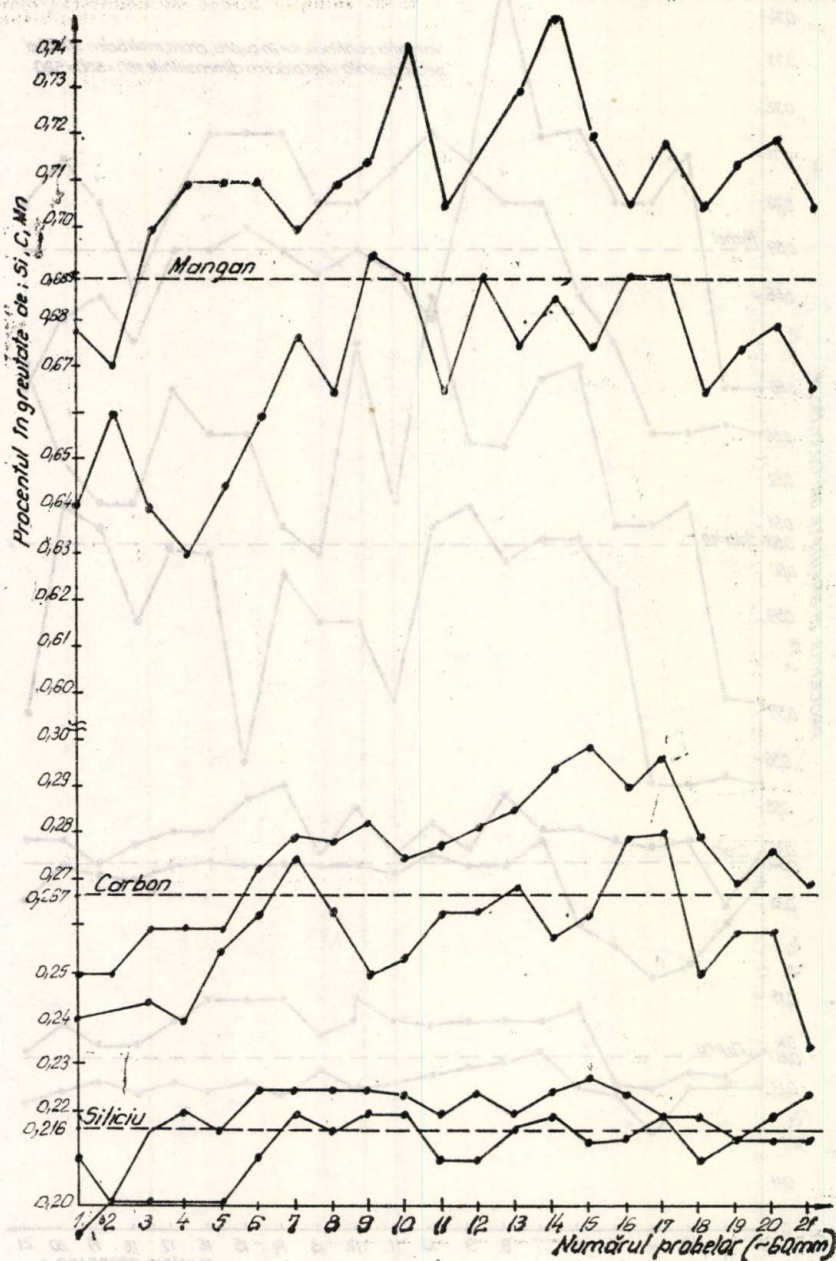


Fig. 3. — Variația conținutului în siliciu, carbon și mangan pe diagonala unei plăci cu dimensiunile 180 × 550 × 520 mm.

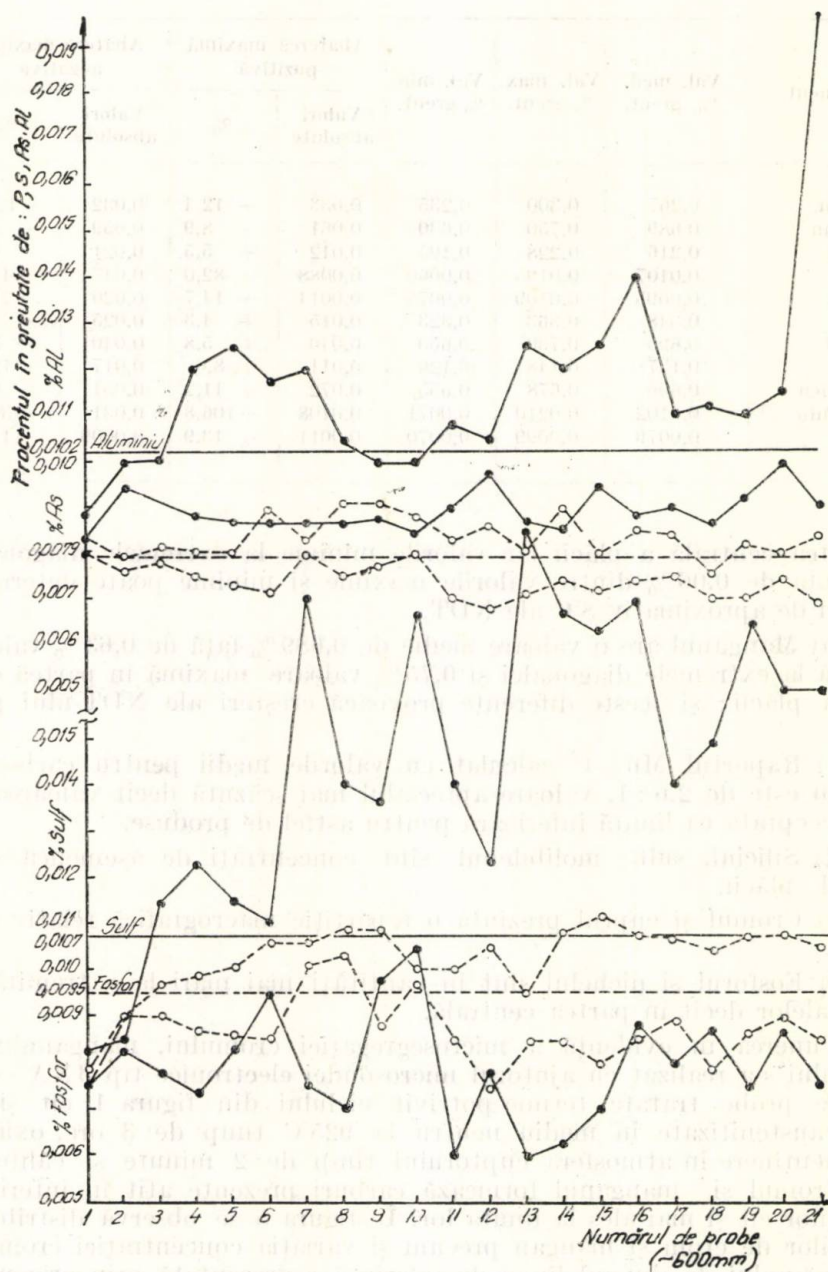


Fig. 4. — Variația conținutului în fosfor, sulf, arseniu și aluminiu pe diagonala unei plăci cu dimensiunile 180 × 550 × 520 mm.

Tabelul 2

Abateri de la compoziția medie pe probele 1...21

Element	Val. med. % greut.	Val. max. % greut.	Val. min. % greut.	Abaterea maximă pozitivă		Abatere maximă negativă	
				Valori absolute	%	Valori absolute	%
Carbon	0,267	0,300	0,235	0,033	+ 12,4	0,032	-12,0
Mangan	0,689	0,750	0,630	0,061	+ 8,9	0,059	- 8,6
Siliciu	0,216	0,228	0,195	0,012	+ 5,5	0,021	- 9,7
Sulf	0,0107	0,0195	0,0060	0,0088	+ 82,0	0,047	-44,0
Fosfor	0,0095	0,0109	0,0075	0,0014	+ 14,7	0,020	-21,0
Crom	0,348	0,363	0,323	0,015	+ 4,3	0,025	- 7,2
Nichel	0,690	0,730	0,650	0,040	+ 5,8	0,040	- 5,8
Cupru	0,137	0,148	0,120	0,011	+ 8,0	0,017	-12,4
Molibden	0,606	0,678	0,555	0,072	+ 11,2	0,051	- 8,4
Aluminiu	0,0102	0,0210	0,0071	0,0108	+106,8	0,031	-30,4
Arsen	0,0079	0,0099	0,0070	0,0011	+ 13,9	0,0009	-11,4

în partea centrală a plăcii iar valorile minime la extremele diagonalei. Diferența de 0,06 % dintre valorile maxime și minime poate determina creșteri de aproximativ 8°C ale NDT.

b) Manganul are o valoare medie de 0,689 % față de 0,63 % valoare minimă la extremele diagonalei și 0,75 % valoare maximă în partea centrală a plăcii; și aceste diferențe provoacă creșteri ale NDT-ului până la 8°C.

c) Raportul Mn; C calculat cu valorile medii pentru carbon și mangan este de 2,6 : 1, valoare apreciabil mai scăzută decât valoarea de 3 : 1 acceptată ca limită inferioară pentru astfel de produse.

d) Siliciul, sulf, molibdenul sînt concentrați de asemenea spre centrul plăcii.

e) Cromul și cuprul prezintă o repartitie macrografică relativ uniformă.

f) Fosforul și nichelul sînt în cantități mai mari la extremitățile diagonalelor decât în partea centrală.

Punerea în evidență a microsegregației cromului, manganului și nichelului s-a realizat cu ajutorul microsondei electronice tip JXA — 5A atît pe probe tratate termic potrivit ciclului din figura 1 cît și pe probe austenizate în mediu neutru la 925°C timp de 3 ore, oxidate prin menținere în atmosfera cuptorului timp de 2 minute și călite în apă. Cromul și manganul formează carburi prezente atît în interiorul grăunților cît și mai ales la limita lor. În figura 5 se observă distribuția carburilor de crom și mangan precum și variația concentrației cromului și manganului de-a lungul liniei de referință reprezentată prin orizontala de culoare albă.

Microsegregația nichelului, respectiv curba de variație a concentrației lui este dată în imaginea topografică din figura 6, pe probele tratate



Fig. 5. — Imagine de compoziție și profilul de variație a concentrației cromului și manganului 360 : 1.

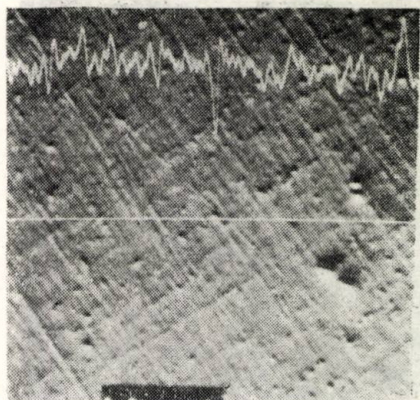


Fig. 6. — Imaginea topografică și variația concentrației nichelului 360 : 1.

termic conform ciclului din figura 1 nu se observă variații importante ale conținutului de nichel, în cazul probelor oxidate concentrarea nichelului la limita de grăunte este evidentă (figura 7,8 și 9).

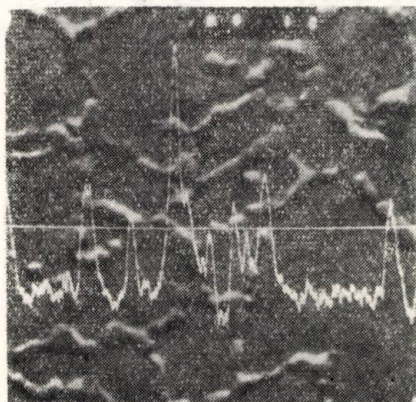


Fig. 7. — Imagine topografică și curbe de variație a conținutului de nichel.

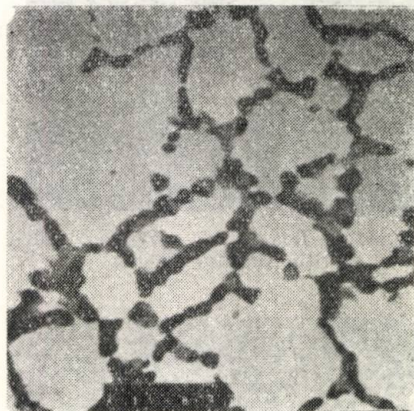


Fig. 8. — Imagine de compoziție (limitele de culoare închisă reprezintă zone de concentrație a nichelului). 360 : 1.

Examinarea neomogenităților structurale s-a efectuat la microscopul optic și la microsonda electronică. Analiza unui număr mare de probe a scos în evidență prezența în zonele centrale a unei cantități mari de incluțiuni (punctaj mai mare decât 5, STAS 5949—65).

Prin analiza la microsonda electronică s-a stabilit că aceste incluțiuni sînt sulfuri, oxizi și silicați (fig. 10, 11, 12 și 13).

Examenul metalografic arată o structură ferito bainitică dispusă în benzi (fig. 14 și 15).

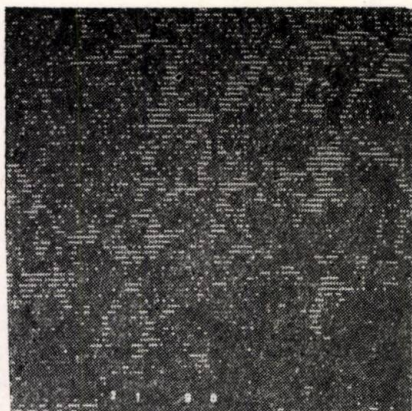


Fig. 9. — Imagine de raze X pentru nichel, discriminată 30 %.



Fig. 10. — Imagine de compoziție 720 : 1.

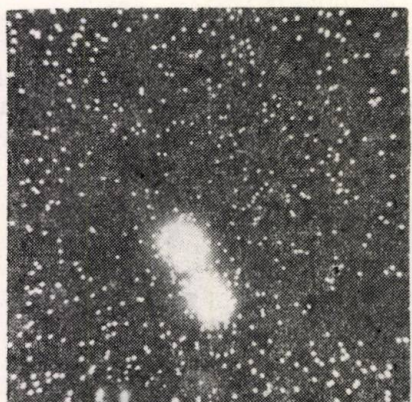


Fig. 11. — Imagine de raze X. Repartiția sulfurului 720 : 1.



Fig. 12. — Imagine de raze X-Repartiția manganului 720 : 1.

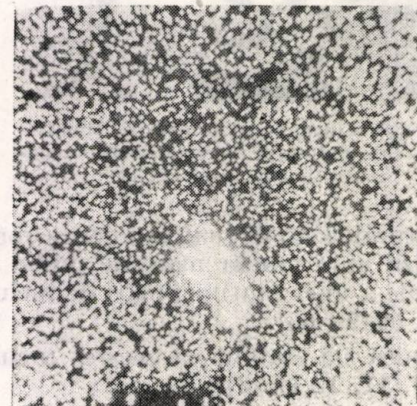


Fig. 13. — Imagine de raze X. Repartiția siliciului. 720 : 1.

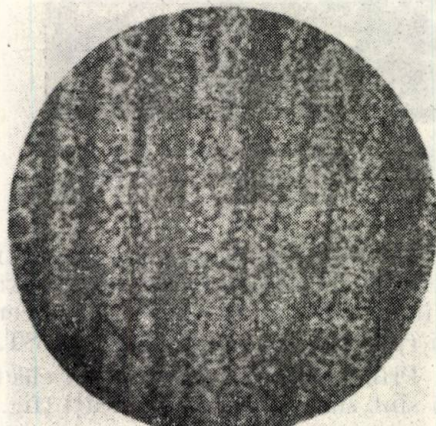


Fig. 14. — Structură în benzi. Atac nital 20 : 1.

Determinarea mărimii grăuntelui austenitic s-a făcut conform STAS 5490 — 66 prin metoda oxidării limitelor de grăunte.

Susceptibilitatea de creștere a grăuntelui austenitic a fost determinată la temperaturi diferite de cea standard (925°C).

Rezultatele experimentale sînt date în tabelul 3. Din acest tabel rezultă că pînă la temperaturi de austenitizare de 860°C, se obține o granulație fină, punctaj 8 : 7. Din figurile 16—17, 18, unde se arată grăuntele

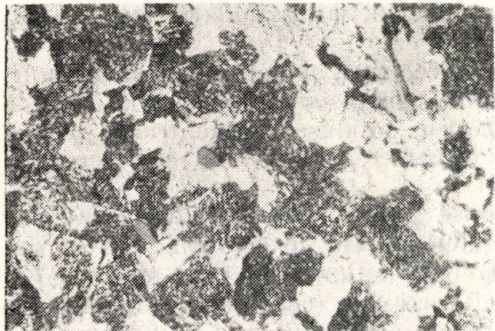


Fig. 15. — Structură ferito-bainitică. Atac nital 100 : 1.

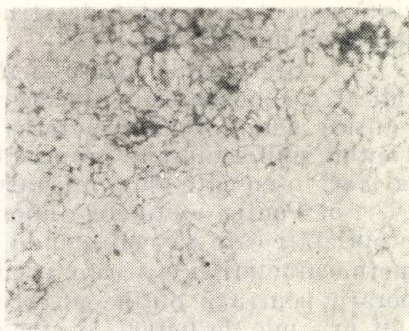


Fig. 16. — Aspectul microscopic al grăunților de austenită la temperatura de 860°C. 100 : 1.

Tabelul 3

Temperatura de austenitizare °C	840	860	900	925	960	980	1000
Punctaj de grăunte	8 : 7	7 : 6	5 : 4	4	3	3	2
Diametrul mediu al grăunților (mm)	0,0196 0,0267	0,0267 0,0391	0,0553 0,0788	0,0788	0,111	0,111	0,167

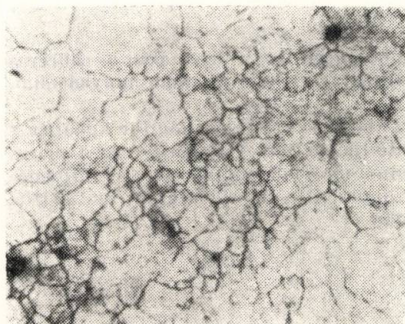


Fig. 17. — Aspectul microscopic al grăunților de austenită la temperatura de 900°C. 100 : 1.

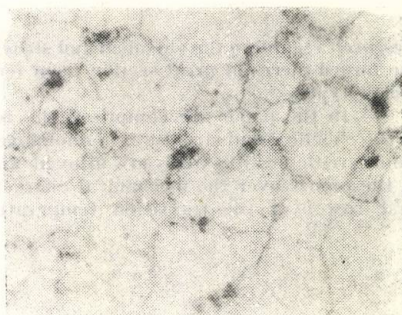


Fig. 18. — Aspectul microscopic al grăunților de austenită la temperatura de 1000°C. 100 : 1.

austenitic la 860°C, 900°C și 1000°C se observă că granulația este foarte neuniformă. Această neuniformitate favorizează formarea structurii în benzi și acționează nefavorabil asupra temperaturii de tranziție ductil-fragil.

Concluzii

1. La produsele groase din oțelul ferito-perlitic crom-nichel-molibden apar segregatii macroscopice însemnate ale elementelor de aliere.

2. Se constată și importante microsegregatii ale elementelor componente, care au o influență însemnată asupra cantității de incluziuni și asupra uniformității structurii microscopice și granulației austenitice.

3. Punctajul de incluziuni este mare, structura microscopică prezintă aspect pronunțat de structură în benzi, iar granulația austenitică este neuniformă.

4. Segregațiile macro și microscopice mari, punctajul de incluziuni ridicat, neomogenitățile structurale la nivel microscopic și granulația austenitică neuniformă caracteristice acestor produse, influențează nefavorabil uniformitatea proprietăților mecanice pe secțiune și determină creșteri însemnate ale temperaturii NDT.

5. Pentru obținerea unor produse groase din oțelul analizat cu proprietăți care să corespundă cerințelor impuse de condițiile severe de lucru, caracteristice acestor produse, trebuie acționat încă din stadiul elaborării pentru a obține un produs cât mai pur (conținutul de fosfor și sulf mai mic de 0,01 %, o structură microscopică cât mai uniformă, evitarea structurii în benzi), o granulație austenitică cât mai fină și uniformă și un raport Mn—C în tot volumul produsului mai mare decât 3.

*Catedra de metalurgie fizică studiul metalelor și semiconstructoarelor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Buburești*

BIBLIOGRAFIE

1. Pickering, F.B., Glamant, T., Metallurgical Developments in Carbon Steels, BISTRA Report 81 (1963), p. 9.
2. *** Revue de Metalurgie 65, nr. 1, ian. 1968.
3. Witte Werner, Rheinstahl Technik, nr. 3 (73), p. 107—1123.

Research regarding the chemical and structural nonhomogenities which appear as concerns the forged pieces of great section from ferrito-perlitic steels of chromium-molybdenum-nickel type.

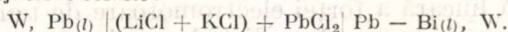
In the paper are comprised the results of the research regarding the apparition of the chemical and structural nonhomogenities into the section of weights forged pieces from ferritic perlitic steels low alloyed with chromium-molybdenum-nickel; the influence of these ones over the mechanical characteristics imposed to these materials and in the first row over the transition temperature (NDT)

C.Z.: 669.4 + 669.76: 536.7

DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE A ALIAJELOR LICHIDE Pb-Bi*

PETRU MOLDOVAN

Proprietățile termodinamice ale sistemului Pb-Bi au fost determinate între 450° și 750° C cu ajutorul celulei:

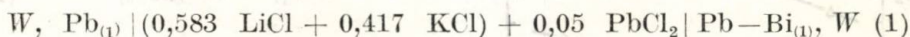


Proprietățile termodinamice ale Pb au fost obținute direct din date experimentale, iar proprietățile integral molare de exces și activitatea Bi au fost obținute cu ajutorul relației Gibbs-Duhem.

1. Obiectivele lucrării

Studiile experimentale întreprinse de diferiți cercetători, pe plan mondial, [1 — 10] care au abordat problema determinării caracteristicilor termodinamice ale soluțiilor lichide metalice Bi-Pb în funcție de temperatură și compoziție au la bază atât metode de echilibru cât și metode calorimetrice. Rezultatele obținute pe diferite căi, nu arată întotdeauna o corespondență bună a datelor privind valorile funcțiilor termodinamice în general, manifestându-se uneori diferențe apreciable.

În cadrul acestei lucrări s-a efectuat cercetarea experimentală a soluțiilor lichide binare Bi-Pb pe întregul domeniu de compoziție ($0 < x_{Pb} < 1$) extinzându-se intervalul de temperaturi între 450°C și 750°C, prin măsurarea forțelor electromotoare în elementul galvanic:



2. Tehnica experimentală

Electrolitul utilizat avea următoarea compoziție: 44,26% greut. LiCl; 55,74% greut. KCl și 5% at. PbCl₂.

Precauții speciale au fost necesare pentru eliminarea umidității O₂ din săruri precum și a altor impurități conținute în electrolit și în special a celor mai electronegative decât Pb.

În experimentări s-a lucrat cu metale pure: Pb(99,99%) și Bi(99,99%).

Ansamblul instalației pentru măsurarea forței electromotoare a elementului galvanic de tipul (1) a fost prezentat în lucrarea [11].

Măsurarea forței electromotoare s-a efectuat prin metoda compensării cu ajutorul unui potențiometru tip R 307 și un galvanometru cu oglindă ($C_a C_a \cdot 7,2 \times 10^{-8} A/SKt$).

* Manuscris predat redacției la data de 7 octombrie, 1975.

Măsurarea temperaturii s-a realizat prin introducerea termocuplului Pt — Pt. Rh (protejat în tub de cuarț) direct în baia de săruri care formează electrolitul ; calibrarea termocuplului s-a efectuat pentru punctele de topire ale : Zn (419,5°C), Sb (630,5°C) și Ag (960,5°C).

Atingerea stării de echilibru în sistemul Pb—Bi a fost constatată după 20 ore de menținere la temperatura de 450°C iar restabilirea echilibrului după 50—60 minute pentru celelalte temperaturi. La diferite intervale de timp poziția electrozilor a fost schimbată, efectuându-se și agitarea topiturii.

3. Rezultate experimentale și interpretarea lor

Pentru intervalul de temperatură cercetat (450—750°C) s-a constatat o dependență lineară a forței electromotoare de temperatură (fig. 1) indicând existența unei singure faze lichide, entropia fiind independentă de temperatură.

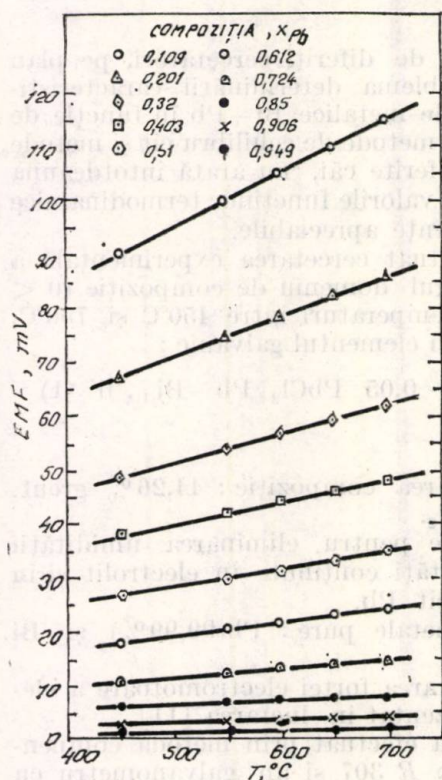
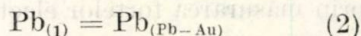


Fig. 1. Dependenta forței electromotoare de temperatură pentru aliaje din sistemul PbBi

Prelucrarea datelor experimentale prin metoda matematicii statistice (analiza regresivă lineară) a condus la stabilirea ecuațiilor de tipul (tab. 1) :

$$EMF = a + bT, \text{ mV} \quad (1)$$

Considerind reacția de electrod la transferul unui atomgram de Pb din stare pură în soluția Pb—Au, la trecerea a n_{Pb} faraday electricitate pozitivă de la stînga spre dreapta :



au fost determinate valorile activităților termodinamice, coeficienților de activitate, energiei libere parțial-molare, a căldurii și a entropiei parțial-molare la 823°K a Pb (tab. 2) conform relațiilor :

$$\ln a_{Pb} = - n_{Pb} \cdot F \cdot EMF / RT \quad (3)$$

$$\gamma_{Pb} = a_{Pb} / X_{Pb} \quad (4)$$

$$F_{Pb}^M = - n_{Pb} \cdot F \cdot EMF \quad (5)$$

$$S_{Pb}^M = n_{Pb} \cdot F (\partial EMF / \partial T)_{x_{Pb}} \quad (6)$$

$$H_{Pb}^M = - n_{Pb} \cdot F [EMF - T(\partial EMF / \partial T)_{x_{Pb}}] \quad (7)$$

Tabelul 1

Datele experimentale pentru sistemul Pb-Bi

Electrod	x_{Pb}	EMF = $a + bT^*$	$10^3 \cdot (\partial EMF / \partial T) x_{Pb}$ mV/°K	Intervalul de temp. °C
EPBI-I	0,109	$17,82 + 0,1 T$	10	450-700
EPBI-II	0,201	$13,3078 + 0,07486 T$	7,486	450-700
EPBI-III	0,320	$10,77 + 0,0529 T$	5,29	450-700
EPBI-IV	0,403	$8,086 + 0,04126 T$	4,126	450-700
EPBI-V	0,510	$3,8546 + 0,0318 T$	3,18	450-700
EPBI-VI	0,612	$1,2458 + 0,02378 T$	2,378	450-700
EPBI-VII	0,724	$- 0,2879 + 0,01546 T$	1,546	450-700
EPBI-VIII	0,850	$- 0,8407 + 0,00925 T$	0,925	450-700
EPBI-IX	0,906	$- 0,5673 + 0,0051 T$	0,51	450-700
EPBI-X	0,949	$- 0,04586 + 0,00222 T$	0,222	450-700

* Toate temperaturile se dau în grade Kelvin.

Tabelul 2

Proprietățile termodinamice ale Pb (1) în sistemul Pb-Bi la 823°K

x_{Pb}	a_{Pb}	γ_{Pb}	F_{Pb}^M cal/atg.	S_{Pb}^M cal/atg. °K	H_{Pb}^M cal/atg
0,109	0,0597	0,547	-4612	4,61	-817
0,201	0,1208	0,6	-3459	3,45	-619
0,32	0,2164	0,676	-2505	2,44	-496
0,403	0,3062	0,759	-1937	1,90	-373
0,51	0,4306	0,844	-1379	1,46	-177
0,612	0,5536	0,904	-967	1,09	-70
0,724	0,7062	0,975	-569	0,71	-15
0,85	0,825	0,97	-315	0,42	-30
0,906	0,9028	0,996	-167	0,23	-22
0,949	0,9511	1,0	-82	0,10	-0,3

Măsurătorile de forță electromotoare au permis, de asemenea calculul proprietăților termodinamice ale Bi în soluții lichide Bi-Pb la 823°K (tab. 3) pe baza ecuațiilor :

$$\ln a_{Bi} = \ln x_{Bi} - \frac{\alpha_{Pb}}{RT} \cdot x_{Bi} \cdot x_{Pb} + \frac{1}{RT} \int_0^{x_{Pb}} \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb} \quad (8)$$

$$\gamma_{Bi} = a_{Bi} / x_{Bi} \quad (9)$$

$$F_{Bi}^M = RT \ln a_{Bi} \quad (10)$$

$$H_{Bi}^M = - x_{Bi} \cdot x_{Pb} \cdot \beta_{Pb} + \int_0^{x_{Pb}} \beta_{Pb} \cdot dx_{Pb} \quad (11)$$

$$S_{Bi}^M = (H_{Bi}^M - F_{Bi}^M) / T \quad (12)$$

Tabelul 3

Proprietățile termodinamice ale bismutului în sistemul Pb-Bi la 823°K

x_{Bi}	a_{Bi}	γ_{Bi}	F_{Bi}^M cal/atg	S_{Bi}^M cal/atg °K	H_{Bi}^M cal/atg
0,1	0,056	0,55	-4743	4,90	-709
0,2	0,122	0,61	-3440	3,41	-630
0,3	0,201	0,67	-2624	2,55	-522
0,4	0,295	0,73	-2013	1,95	-400
0,5	0,406	0,81	-1478	1,46	-269
0,6	0,532	0,886	-1032	1,08	-143
0,7	0,667	0,951	-664	0,72	-64
0,8	0,785	1,0	-364	0,41	-25
0,9	0,9896	0,994	-181	0,21	-15

Prelucrarea automată a datelor în FORTRAN a fost efectuată la mașina de calcul automat IBM — 1160 și FELIX C-256.

Din ecuațiile :

$$F^E = (1 - x_{Pb}) \int_0^{x_{Pb}} \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb} \quad (13)$$

$$H^E = H^M = (1 - x_{Pb}) \int_0^{x_{Pb}} \beta_{Pb} \cdot dx_{Pb} \quad (14)$$

$$S^E = (H^E - F^E)/T \quad (15)$$

$$S^M = S^E - R(x_{Bi} \ln x_{Bi} + x_{Pb} \ln x_{Pb}) \quad (16)$$

$$F^M = F^E + RT(x_{Bi} \ln x_{Bi} + x_{Pb} \ln x_{Pb}) \quad (17)$$

au fost deduse prin integrare grafică valorile mărimilor termodinamice de exces și integral-molare de amestecare (fig. 2 și fig. 3).

Rezultatele obținute în lucrare pentru activitățile termodinamice ale Pb și Bi (fig. 4) arată o abatere negativă slabă de la legea Raoult a soluțiilor lichide Pb-Bi, la 823°K fiind în excelentă concordanță cu datele lui Fruehan [3]. Se poate afirma că în domeniul de concentrații bogat în Pb ($0,9 < x_{Pb} < 1$) soluțiile Pb-Bi sînt ideale supunîndu-se legii Raoult, iar legea Henry este valabilă într-un domeniu larg cuprins între $x_{Pb}=0,8$ și $x_{Pb}=1,0$. Soluțiile bogate în Bi nu se supun legilor soluțiilor ideale nici chiar la conținuturi mici de Pb.

Cercetările efectuate în lucrare cu privire la termodinamica soluțiilor diluate au condus la aprecieri cantitative exprimate prin coeficienții de activitate limită a bismutului în plumb și respectiv a Pb în Bi.

Metoda utilizată în acest scop include extrapolarea funcției α_{Pb} la compoziția $x_{Pb} \rightarrow 0$ ($\alpha_{Pb}^0 \cong -1080$ cal/atg) rezultînd astfel valoarea $\gamma_{Pb}^0=0,517$ la 823°K.

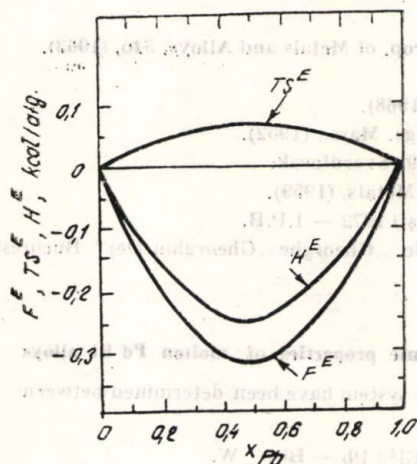


Fig. 2. Corelația funcțiilor termodinamice de exces cu compoziția sistemului binar Pb-Bi.

Valoarea coeficientului de activitate limită a Bi în soluții diluate Pb — Bi când $x_{Bi} \rightarrow 0$ s-a obținut prin integrarea funcției α_{Pb} în limitele întregului domeniu de concentrație :

$$\log \gamma_{Bi}^0 = \frac{1}{4,576 T} \int_{x_{Pb}=0}^{x_{Pb}=1} \alpha_{Pb} \cdot dx_{Pb} \quad (18)$$

În acest mod se obține pentru temperatura de 823°K valoarea $\gamma_{Bi}^0 = 0,523$. Valorile obținute din datele acestei lucrări sînt ceva mai mari decît datele lui Hultgren ș.a. [4] pentru 700° K ($\gamma_{Pb}^0 = 0,454$; $\gamma_{Bi}^0 = 0,48$).

Configurația și valorile căldurii integral — molare — relative de amestecare a Pb cu Bi, în stare lichidă, obținute în lucrare prin metoda EMF la 823°K sînt în excelentă concordanță cu rezultatele măsurărilor calorimetrice a lui Kleppa [5] (723°K) și Y. Akira ș.a. [6] (1170°K), diferențele fiind de maximum ± 20 cal/atg.

Catedra de Metalurgia metalelor neferoase

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.

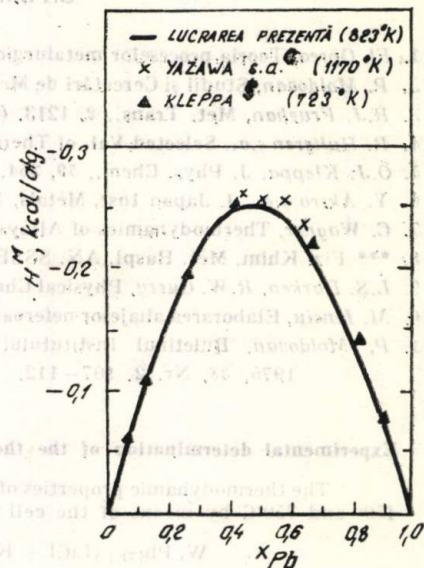


Fig. 3. — Variația cu compoziția a căldurii integral-molare de amestecare a aliajelor lichide Pb-Bi.

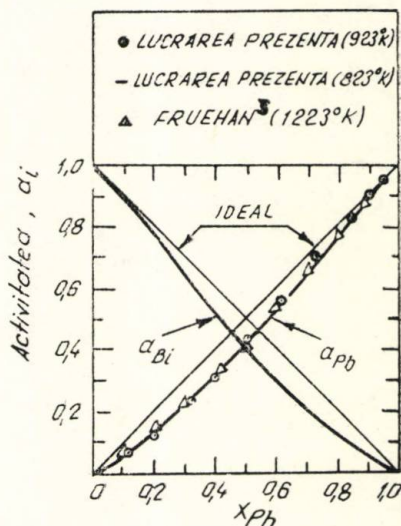


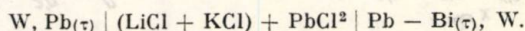
Fig. 4. Activitățile termodinamice ale Pb și Bi în topituri binare Pb-Bi.

BIBLIOGRAFIE

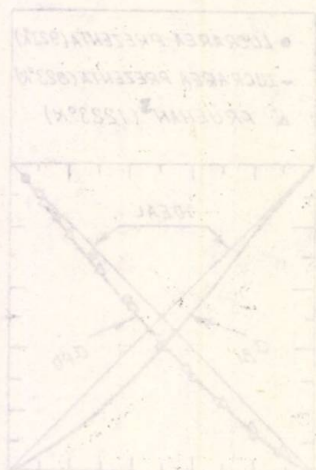
1. *Fl. Oprea*, Teoria proceselor metalurgice — Metale neferoase. E.D.P. București (1966).
2. *P. Moldovan*, Studii și Cercetări de Metalurgie Acad. R.S.R., București 1972.
3. *R.J. Fruehan*, Met. Trans., 2, 1213, (1971)
4. *R. Hultgren ș.a.*, Selected Val. of Thermodyn. Prop. of Metals and Alloys, 540, (1963).
5. *O.J. Kleppa*, J. Phys. Chem., 59, 354, (1955).
6. *Y. Akira ș.a.*, J. Japan Inst. Metals, 32, 1281, (1968).
7. *C. Wagner*, Thermodynamics of Alloys, Cambridge. Mass., (1952).
8. *** Fiz. Khim. Met. Raspl., AN. SSSR, 18, (1969) Sverdlovsk.
9. *L.S. Darken, R.W. Gurry*, Physical Chemistry of Metals, (1959).
10. *M. Ienciu*, Elaborarea aliajelor neferoase, București 1972 — I.P.B.
11. *P. Moldovan*, Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București 1975, 38, Nr. 2, 107—112.

Experimental determination of the thermodynamic properties of molten Pd Bi alloys

The thermodynamic properties of the Pb-Bi system have been determined between 450° and 750°C by means of the cell:



The thermodynamic properties of lead were obtained directly from the experimental data, whereas the excess integral molar properties and the activities of Bi were obtained by means of the Gibbs-Duhem equation.



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE—METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“, и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут публиковаться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института:

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY—METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the folwing address

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE—MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois continuant les anciens periodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnamants est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMÂNIA**
Splaiul Independenței nr. 613
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie—Métallurgie

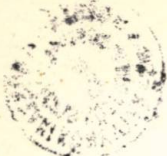
1977 DEC 9

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XXXIX NUMĂRUL 2 ANUL 1977,
APRILIE — IUNIE**



COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician Radu Voinea

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenițescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Călin Sergiu* (secretar științific); Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București,
Splaiul Independenței 313, cod. 77.206, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMÂNIA

Sumar



MATEMATICA

- Gh. Th. Gheorghiu
Fonctions holomorphes nonholonomes 3

FIZICĂ

- Cornelia Moțoc
Epitaxial growth and applications 9

CHIMIE

- Vasilica Croitoru, Florica Pirlog
Spectrophotometric Determination of Arsenic (V) by Use of Haematoxylin 17
- Elena Jercan, Marcela Dragomir, Ana Ilarie
Comparative Study of Some Elements of the Rare Earths in thin Layer Chromatography 21
- Elena Constantinescu, V. Brinzoi
Oxidarea anodică a izopropanolului 25

INGINERIE CHIMICĂ

- I. Teoreanu, Annemarie Puri, Maria Georgescu
Änderungen in den Eigenschaften der Portlandzementklinker bei TiO_2 Mikrozusätzen 31
- Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Ligia Stoica, Rodica Cătuneanu, I. C. Sirbu, L. Precup, A. Mihăescu
Metodă de purificare și de control a purității solvenților de uz electronic.
Nota I 41
- Lya Lazăr
Asupra mecanismului de combatere a coroziunii metalelor și aliajelor prin acoperiri metalice 47
- Th. Bădescu
Contribuții la studiul efectului deformațiilor rețelelor cristaline ale amestecurilor izomorfe asupra nuanței galbenului de crom 53
- Margareta Tomescu, K. Pusztai
Program de calcul pentru copolimerizarea azeotropă 61
- Maria Brezeanu, Melania Guțul
Combinații complexe polinucleare ale nichelului și zincului, conținând hidrazina ca ligand 65
- Eva Butuceanu
Combinații complexe ale naftilaminelor cu sulfați ai unor metale bivalente de tranziție 71
- Fl. Urseanu, Cristina Dragomir, Veronica Zdrențu
Noi sinteze de coloranți pentru fibre sintetice 77



METALURGIE

Suzana Gâdea, Maria Petrescu, D. Bojin Studiul microstructural și microanalitic al straturilor formate la difuzia zirconiului în cupru	85
Fl. Oprea Considerații privind interacțiunile din sistemul Pb-S-O	93
E. Florian Cercetări privind mecanismul și cinetica descompunerii izoterme a austenitei fontelor cenușii perlitice aliate cu crem și molihden în intervalul bainitic	97
Simona Zamfir Contribuții privind mecanismul și cinetica transformării martensitice într-un oțel austenitic	103

MATEMATICA

C.Z. : 517.535.4

FONCTIONS HOLOMORPHES NONHOLONOMES *

GH. TH. GHEORGHIU

On sait que dans la géométrie différentielle on peut faire l'étude des objets géométriques à l'aide d'un calcul tensoriel défini sur un système de n congruences. Une telle étude fait intervenir dans les calculs de variables nonholonomes. Dans le domaine complexe, par ces variables, nous avons la possibilité d'introduire la notion de fonctions holomorphes nonholonomes.

Par l'introduction des espaces nonholonomes Mr. Gh. Vrăncianu [6] en 1926, a préconisé l'étude d'un espace S_n à l'aide des congruences en introduisant un calcul tensoriel sur les congruences. Dans cet algorithme de calcul, jouent un rôle fondamental n formes de Pfaff nonintégrables. En désignant une telle forme par ds^a , s^a sera une variable au sens accordé par l'analyse, seulement dans le cas où la forme sera intégrable. En attribuant à l'opérateur d les mêmes propriétés connues pour les variables ordinaires, on peut concevoir s^a comme une *variable nonholonome* [4, p. 99] qui aura face aux opérations différentielles du premier ordre les mêmes propriétés que les variables ordinaires, que nous les désignons sous le nom de *variables holonomes*. En introduisant de telles variables dans le domaine complexe [2, 3], apparaîtra l'idée d'introduire de *fonctions holomorphes nonholonomes* dont l'étude peut être faite par une voie analogue qu'on suivit pour les fonctions holomorphes holonomes. C'est le but des lignes qui suivent.

1. Considérons une variété différentiable V_{2n} possédant un recouvrement formé par un système fini de voisinages sur lequel est défini un système de coordonnées $(x^k) \equiv (x^{\alpha}, x^{\bar{\alpha}})$ ($k = 1, 2, \dots, 2n$; $\alpha = 1, 2, \dots, n$; $\bar{\alpha} = \bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{n}$). À l'aide de ces coordonnées, on peut définir sur la variété un système de coordonnées complexes $(z^k) = (z^{\alpha}, z^{\bar{\alpha}})$ par les formules

$$(1) \quad z^{\alpha} = x^{\alpha} + ix^{\bar{\alpha}}, \quad z^{\bar{\alpha}} = \bar{z}^{\alpha} = x^{\alpha} - ix^{\bar{\alpha}}$$

$$(1') \quad x^{\alpha} = \frac{1}{2} (z^{\alpha} + \bar{z}^{\alpha}), \quad x^{\bar{\alpha}} = \frac{1}{2i} (z^{\alpha} - \bar{z}^{\alpha}).$$

* Ouvrage reçu à la rédaction le 2 Mars 1977.

Par ces formules, une fonction de variables complexes sera de la forme

$$(2) \quad f(x^{\alpha}, x^{\bar{\alpha}}) = X(x^{\alpha}, x^{\bar{\alpha}}) + iY(x^{\alpha}, x^{\bar{\alpha}})$$

et sa dérivée est définie par les formules [1]

$$(3) \quad \frac{\partial f}{\partial z^{\alpha}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x^{\alpha}} - i \frac{\partial f}{\partial x^{\bar{\alpha}}} \right), \quad \frac{\partial f}{\partial z^{\bar{\alpha}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x^{\alpha}} + i \frac{\partial f}{\partial x^{\bar{\alpha}}} \right)$$

où

$$(3') \quad \frac{\partial f}{\partial x^{\alpha}} = \frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} + i \frac{\partial Y}{\partial x^{\alpha}}, \quad \frac{\partial f}{\partial x^{\bar{\alpha}}} = \frac{\partial X}{\partial x^{\bar{\alpha}}} + i \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}}$$

de sorte que

$$(3'') \quad \frac{\partial f}{\partial z^{\alpha}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} + \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}} \right) + \frac{i}{2} \left(-\frac{\partial X}{\partial x^{\bar{\alpha}}} + \frac{\partial Y}{\partial x^{\alpha}} \right),$$

$$\frac{\partial f}{\partial z^{\bar{\alpha}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} - \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}} \right) + \frac{i}{2} \left(-\frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} + \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}} \right),$$

Remarquons que la deuxième formule représente la *dérivée aréolaire* définie par *Dimitrie Pompeiu* [5]. En particulier, si la fonction est holomorphe, alors sont satisfaites les conditions de *Cauchy-Riemann*

$$(4) \quad \frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} = \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}}, \quad \frac{\partial X}{\partial x^{\bar{\alpha}}} = -\frac{\partial Y}{\partial x^{\alpha}}$$

et en résulte de (3'')

$$(4') \quad \frac{\partial f}{\partial z^{\alpha}} = 0 \quad \text{ou} \quad f = f(z^{\alpha}),$$

équations qui caractérisent cette catégorie particulier de fonctions de variables complexes, dont la dérivée est donnée par la formule

$$(4'') \quad \frac{\partial f}{\partial z^{\alpha}} = \frac{\partial X}{\partial x^{\alpha}} + i \frac{\partial Y}{\partial x^{\alpha}}.$$

2. Supposons que dans la variété V_{2n} on peut définir $2n$ vecteurs par leurs composantes contrevariantes $l_k^a (a = \alpha, \bar{\alpha} : a = 1, 2, \dots, 2n ;$

$\alpha = 1, 2, \dots, n, \bar{\alpha} = \bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{n}$) à l'aide desquelles nous introduisons $2n$ formes Pfaff [7, p. 39]

$$(5) \quad ds^a = l_k^a dx^k$$

Nous supposons que la matrice

$$(6) \quad [l_k^a] = \begin{bmatrix} l_{\alpha}^{\alpha} & l_{\alpha}^{\bar{\alpha}} \\ \bar{l}_{\alpha}^{\alpha} & \bar{l}_{\alpha}^{\bar{\alpha}} \end{bmatrix}$$

est nonsingulière ; dans ce cas, nous pouvons définir la matrice inverse

$$(6') \quad [l_a^k] = \begin{bmatrix} l_{\alpha}^{\alpha} & l_{\alpha}^{\bar{\alpha}} \\ \bar{l}_{\alpha}^{\alpha} & \bar{l}_{\alpha}^{\bar{\alpha}} \end{bmatrix}$$

à l'aide de laquelle on peut écrire

$$(5') \quad dx^k = l_a^k ds^a$$

Supposons les formes (5) nonintégrables ; dans ce cas les symboles s^a ne sont pas de variables au sens courant du mot attribuée dans l'analyse. Nous les désignons sous le nom de *variables nonholonomes* en désignant les variables x^k sous le nom de *variables holonomes*. Nous faisons l'hypothèse que l'opérateur linéaire d maintient les mêmes propriétés pour les variables nonholonomes que pour les variables holonomes. Nous écrivons formellement

$$(7) \quad l_k^a = \partial_k s^a, \quad l_a^k = \partial_a x^k.$$

Nous faisons la convention d'indiquer les composantes des divers objets géométriques définis à l'aide des variables nonholonomes par d'indices du commencement d'alphabet : $a, b, c, \dots$ pendant que celles qui se réfèrent aux variables holonomes par d'indices du milieu d'alphabet : $k, l, m, \dots$

3. En partant de variables nonholonomes réelles $s^a \equiv (s^{\alpha}, s^{\bar{\alpha}}$ définies par (5), analogiquement aux variables holonomes, nous pouvons introduire de variables complexes nonholonomes par les formules

$$(8) \quad d\sigma^{\alpha} = ds^{\alpha} + i ds^{\bar{\alpha}}, \quad d\sigma^{\bar{\alpha}} = d\bar{s}^{\alpha} = ds^{\alpha} - i ds^{\bar{\alpha}}.$$

En utilisant les formes (5) et les formules (1), (1'), nous pouvons introduire les notations

$$(8') \quad d\sigma^c = \lambda_k^a dz^k$$

où les fonctions complexes λ_k^a ont les expressions

$$\begin{aligned}
 (9) \quad 2\lambda_{\alpha}^{\alpha} &= (l_{\alpha}^{\alpha} + \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} - l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\alpha} &= (l_{\alpha}^{\alpha} - \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} + l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= (l_{\alpha}^{\alpha} - \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(-\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} - l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= (l_{\alpha}^{\alpha} + \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(-\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} + l_{\alpha}^{\alpha}).
 \end{aligned}$$

Les formules (8') ont comme inverses

$$(10) \quad dz^k = \lambda_a^k d\sigma^a$$

où

$$\begin{aligned}
 (11) \quad 2\lambda_{\alpha}^{\alpha} &= (l_{\alpha}^{\alpha} + \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} - l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\alpha} &= (l_{\alpha}^{\alpha} - \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} + l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= (l_{\alpha}^{\alpha} - \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(-\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} - l_{\alpha}^{\alpha}), \\
 2\lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= (l_{\alpha}^{\alpha} + \bar{l}_{\alpha}^{\alpha}) + i(-\bar{l}_{\alpha}^{\alpha} + l_{\alpha}^{\alpha}).
 \end{aligned}$$

D'après les formules (9) et (11) nous avons les propriétés

$$\begin{aligned}
 (12) \quad \bar{\lambda}_{\alpha}^{\alpha} &= \lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}}, & \bar{\lambda}_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= \lambda_{\alpha}^{\alpha} \\
 \bar{\lambda}_{\alpha}^{\alpha} &= \lambda_{\alpha}^{\bar{\alpha}}, & \bar{\lambda}_{\alpha}^{\bar{\alpha}} &= \lambda_{\alpha}^{\alpha}
 \end{aligned}$$

et aussi leurs conjuguées.

4. Par définition, nous désignons la *dérivée nonholonome* complexe, l'opérateur défini par la formule

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial \sigma^a} = \lambda_a^k \frac{\partial}{\partial z^k} = \lambda_a^{\alpha} \frac{\partial}{\partial z^{\alpha}} + \lambda_a^{\bar{\alpha}} \frac{\partial}{\partial z^{\bar{\alpha}}}.$$

En particulier, pour les variables nonholonomes réelles, nous aurons

$$(13') \quad \frac{\partial}{\partial s^a} = l_a^k \frac{\partial}{\partial x^k} = l_a^{\alpha} \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} + l_a^{\bar{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x^{\bar{\alpha}}}.$$

Conformément aux formules (3), (3'), (3'') nous trouvons les formules analogues

$$(14) \quad \frac{\partial f}{\partial \sigma^\alpha} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial s^\alpha} + \frac{\partial Y}{\partial s^\alpha} \right) + \frac{i}{2} \left(-\frac{\partial X}{\partial s^\alpha} + \frac{\partial Y}{\partial s^\alpha} \right),$$

$$\frac{\partial f}{\partial \sigma^{\bar{\alpha}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial s^\alpha} - \frac{\partial Y}{\partial s^\alpha} \right) + \frac{i}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial s^\alpha} + \frac{\partial Y}{\partial s^\alpha} \right).$$

Par définition, nous dirons que la fonction $f = X + iY$ est *holomorphe nonholonome* si

$$(16) \quad \frac{\partial f}{\partial \sigma^{\bar{\alpha}}} = 0,$$

c'est-à-dire quand nous avons

$$(15') \quad \frac{\partial X}{\partial s^\alpha} = \frac{\partial Y}{\partial s^{\bar{\alpha}}}, \quad \frac{\partial X}{\partial s^{\bar{\alpha}}} = -\frac{\partial Y}{\partial s^\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n; \quad \bar{\alpha} = \bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{n})$$

A l'aide des formules (13') ces conditions s'écrivent

$$(16) \quad l_\alpha^\alpha \frac{\partial X}{\partial x^\alpha} + l_\alpha^{\bar{\alpha}} \frac{\partial X}{\partial x^{\bar{\alpha}}} = l_\alpha^\alpha \frac{\partial Y}{\partial x^\alpha} + l_\alpha^{\bar{\alpha}} \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}},$$

$$l_\alpha^\alpha \frac{\partial X}{\partial x^\alpha} + l_\alpha^{\bar{\alpha}} \frac{\partial X}{\partial x^{\bar{\alpha}}} = -l_\alpha^\alpha \frac{\partial Y}{\partial x^\alpha} - l_\alpha^{\bar{\alpha}} \frac{\partial Y}{\partial x^{\bar{\alpha}}},$$

qui remplace les conditions de Cauchy-Riemann (4) valables pour le cas holonome. Parceque la matrice (6') n'est pas singulière, ces équations donnent les expressions des dérivées d'une fonction X (ou Y) exprimées linéairement à l'aide des dérivées de l'autre.

En particulier, pour les fonctions d'une seule variable nonholonome, nous aurons des relations de la forme

$$(16') \quad A \frac{\partial X}{\partial x} + B \frac{\partial Y}{\partial y} = C \frac{\partial Y}{\partial x} + D \frac{\partial Y}{\partial y},$$

$$C \frac{\partial X}{\partial x} + D \frac{\partial X}{\partial y} = -A \frac{\partial Y}{\partial x} - B \frac{\partial Y}{\partial y}$$

où A, B, C, D sont fonctions de x, y .

On peut trouver d'autres propriétés de ces fonctions qui généralisent les propriétés des fonctions holomorphes holonomes. Par exemple, on sait bien que pour les fonctions holomorphes holonomes les courbes :

$Y = \text{const.}$, $Y = \text{const.}$, sont orthogonales. Cette propriété sera remplacée par la suivante. Par un point $M(x, y)$, situé dans le domaine où les fonctions X, Y sont C^1 , passent quatre courbes: $X = \text{const.}$, $Y = \text{const.}$, et les courbes qui ont dans M comme tangentes les vecteurs $l_1(l_1^1, l_1^2)$, $l_2(l_2^1, l_2^2)$; si nous désignons par t_X et t_Y les tangents aux premières deux courbes, nous avons la formule

$$(17) \quad \cos(t_X, l_1) \cos(t_Y, l_1) = \cos(t_X, l_2) \cos(t_Y, l_2)$$

Je crois qu'on peut trouver aussi d'autres plus intéressantes.

La chaire de mathématique

Institut polytechnique „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
Bucarest

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. Bochner, S. T. Martin, Several Complex Variables, Princeton, 1948.
- 2 Gh. Th. Gheorghiu, Sur les espaces à structure complexe, Revue roumaine de Math. pures et appliquées, t. XV, p. 1379—1387, Bucaresti, 1970
- 3 Gh. Th. Gheorghiu, Sur les espaces de Kähler, Bollettino U.M.I. (4), 4, p. 153 — 163, Bologna, 1971
- 4 J. A. Schouten, Ricci-Calculus, Springer Verlag, Berlin, 1954
- 5 N. Theodorescu, La dérivée aréolaire et ses applications physiques (thèse), Gauthier — Villars, Paris, 1931
- 6 Gh. Vrănceanu, Sur les espaces nonholonomes, C.R., 183, p. 852 — 854, Paris, 1926
- 7 Gh. Vrănceanu, Lecții de Geometrie diferențială, vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1962

Funcții olomorfe neolonome

Se știe că în geometria diferențială se poate face studiul obiectelor geometrice cu ajutorul unui calcul tensorial definit pe congruențe. Un asemenea studiu face să intervină în calcule variabile neolonome. Folosind aceste variabile în domeniul complex, avem posibilitatea să introducem noțiunea de *funcție olomorfa neolonomă*.

EPITAXIAL GROWTH AND APPLICATIONS*

CORNELIA MOTOC

Theoretical problems connected with epitaxial phenomena are described. Experimental data obtained by the author with reference to epitaxial growth from vapour phase or liquid phase are presented.

As known epitaxy involves, in principle, nucleation or nucleus growth on given crystalline host-surfaces, which makes it possible to obtain crystalline solid-layers on crystalline surfaces wheather the crystalline layers are formed from solutions, from melts or from gas-vapour state.

It is the object of this paper to present some general theoretical problems connected with epitaxial growth and experimental results obtained by the author on epitaxial growth from gas-vapour and liquid state.

Theoretical problems of epitaxy

Many authors have investigated epitaxial nucleation which is considered as a special case of heterogeneous nucleation [1 — 4]; indeed, one has to consider the nucleation of a phase 1 (guest phase) on a phase 2 (host phase) and to examine the conditions under which a relationship between these crystalline structures are obtained.

In the thermodynamical theory of crystallization on a surface given by Bauer [5] different growth mechanisms are assumed; Stranski — Krastanov or Volmer — Weber. According to Bauer, heterogeneous nucleation is possible when the change in the free enthaply of the system $\Delta G = G - G_0$ is negative.

In order to understand the epitaxial nucleation we have to consider different parameters which are of importance in this phenomena.

Influence of the contact angle. Generally the variation of the free enthalpy with the orientation in the interfacial region cannot be completely determined. That is the reason why it was assumed that a small cluster which is formed as a result of statistical fluctuations consist of two spherical sections (fig. 1a); this assumptions is equivalent to the hypotheses of isotropic interfacial energy in the case of small cluster dimensions.

* Manuscript received 9 october 1975

If γ_s , γ , γ_x are respectively the surface free energy of the substrate and of the two spherical sections and θ and ψ the contact angles, the variation of the free enthalpy for nucleation of the embryo is given by :

$$\Delta G_i = \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \right] [f(\theta) + \lambda^2 f(\psi)] \quad (1)$$

where ΔG_v is Gibbs free energy change per unit volume of guest surface,

$$\lambda = \gamma_s / \gamma \quad (2)$$

and

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (3)$$

The critical nucleus dimension is determined by minimizing the free enthalpy with respect to the growth radius; one obtains :

$$r^* = - \frac{2\gamma}{2\Delta G_v} \quad (4)$$

and considering (1) :

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} [f(\theta) + \lambda^2 f(\psi)] \quad (5)$$

which shows that nucleation is favoured for clusters having radia $r > r^*$, and the growth proceeds by lowering the free enthalpy.

A simplified case is obtained when $\psi = 0$, i.e. under the assumption of a „spherical — cap” nucleus (fig. 1b). Instead of (5) we obtain :

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^2}{3\Delta G_v} f(\theta) \quad (5')$$

As known the nucleation frequency is :

$$J = \beta \exp \frac{\Delta G_{\text{dess}} - \Delta G_{\text{diff}}}{kT} \exp \left(- \frac{\Delta G_i^*}{kT} \right) \quad (6)$$

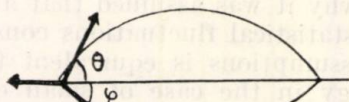


Fig. 1 a

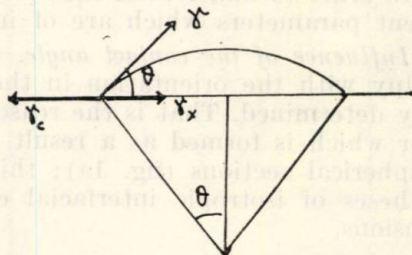


Fig. 1 b

where

$$\beta = 2\pi r^* p Z (\sin \theta) n_0 / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (7)$$

here ΔG_{dess} is free-desorption energy of adatoms from the surface, ΔG_{diff} is free-diffusion energy of adatoms on the surface, p vapour pressure, m molecular mass and k Boltzmann constant.

As shown by (6) the nucleation frequency is dependent on contact angle, supersaturation and temperature.

The dependence on contact angle is given by :

$$J = \exp[A] \sin \theta \exp[-Bf(\theta)] \quad (8)$$

or :

$$\ln J = A + \ln \sin \theta - Bf(\theta) \quad (8')$$

where :

$$A = \ln[2\pi r^* p Z n_0 / (2\pi m k T)^{1/2} + (\Delta G_{\text{dess}} - \Delta G_{\text{diff}}) / k T] \quad (9)$$

$$B = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 k T (\Delta G_v)^2} \quad (10)$$

It may be seen from (8') that the nucleation frequency is maximum when :

$$B = \frac{4 \cos \theta}{3 \sin^3 \theta}$$

In order to get information concerning a favoured epitaxial nucleation, we can denote by J_E the nucleation frequency corresponding to epitaxial nucleation of contact angle θ_E and J_R the nucleation frequency corresponding to an unfavoured (random) nucleation θ_R ; then the ratio :

$$J_E / J_R \gg 1 \quad (11)$$

indicates the condition under which an epitaxial nucleation is favoured. From (8) we obtain :

$$J_E / J_R = \frac{\sin \theta_E}{\sin \theta_R} \exp \{B[f(\theta_R) - f(\theta_E)]\} \quad (12)$$

It may be shown that J_E / J_R is relatively low for small and large contact angles; in these cases epitaxial nucleation is not significantly favoured when compared to random nucleation.

Influence of supersaturation. As known :

$$\Delta G_v = - \frac{N k T}{V} \ln \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

where p/p_0 is equivalent to the supersaturation and V the molar volume. As seen from (12) and (13) B and J_E/J_R decrease with increasing supersaturation; this means that epitaxial nucleation is less favoured when supersaturation increases.

Influence of the substrate temperature. As known from (9), A increases with T ; on the other side B and J_E/J_R increase with T when supersaturation exceeds the critical value ΔG_v . This means that epitaxial nucleation is favoured when the substrate temperature increases.

We may conclude that epitaxial nucleation is favoured by high substrate temperatures, low supersaturations and critical contact angles.

Influence of substrate crystal structure. The substrate influence on the deposit structure was investigated by many scientists; there are no general rules concerning the crystalline structure of the growing phase. The influence of structural faults will be exemplified in the second section.

Electrostatic effects. The electrical state of the substrate influences the epitaxial growth. It was shown that:

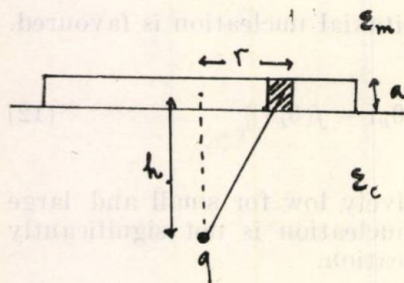
— Point electric charges induced by irradiation increase the nucleation rate [6].

— Electrically charged surfaces which exist on ferroelectric surfaces as well as freshly cleaved surfaces act as nucleation sites; it was shown that nucleation is increased on negatively charged surfaces domains when metallic ions are deposited and that nucleation occurs with different textures when dipolar substances are nucleated on charged crystalline surfaces [7, 8].

— If on the substrate surface dipoles occurring from divalent impurities in alkali halides exist, nucleation is selective and indicates the electric charge [9].

— Even in the case of the absence of electric charges, when heterogeneous nucleation is considered an electrostatic contribution to the surface energy exists due to the difference in the work functions of the two substances: substrate and nucleating phase. This effect has been theoretically examined by Tiller and Takahashi [10].

With respect to the influence of an electric charge on nucleation Chernov and Trusov [11] performed calculations. Considering an electric charge q at a distance h below the surface (fig. 2) the variation of the Gibbs free energy for nucleation of a disc-shaped nucleus is given by:



$$\Delta G^* = \pi a r^* \gamma - \frac{q^2 a}{8 h^2} \left(\frac{r^{*2}}{h^2 + r^{*2}} \right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \quad (14)$$

and the critical radius:

$$r^* = \frac{\Omega_a}{\Delta \varphi_c} \left[1 - \frac{q^2 r^*}{8 \pi \gamma (r^{*2} + h^2)^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \right] \quad (15)$$

Fig. 2

where a is the width of nucleating cluster, ε_c , ε_m dielectric constants for the host respectively guest phase.

An important parameter occurring in the nucleation process is the ratio of the critical supersaturation in the presence ($\Delta\mu_c$) and in the absence ($\Delta\mu_0$) of the electric field; this is equal to

$$\frac{\Delta\mu_c}{\Delta\mu_0} = 1 - \frac{q^2 a}{8h kT \ln A} \left(\frac{r^{*2}}{r^{*2} + h^2} \right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{\varepsilon_c} \right) \quad (16)$$

where A is an exponential factor occurring in the cluster formation. It may be shown that the nucleation process is increased to a great extent when the charge is on the host-crystal surface and decreases with the depth d . The same consideration are valid when magnetic fields are present during nucleation processes [12].

When external electric fields are applied the growth kinetics of thin film is changed. Experiments have revealed that:

- phase changes are produced as shown by Chopra [13].
- the metallic films obtained under d.c. fields exhibit a lower resistivity than those obtained in the absence of d.c. fields; this shows that the field influences the coalescing processes of islands and changes the kinetics of growth layers [14].
- as revealed by electron diffraction experiments the orientation of the deposit with respect to the crystallographic directions of the substrate is changed under d.c. fields [15].

Experimental results

Epitaxial growth from liquid phase.

Muscovite mica has been used as a guest-surface and the growth from liquid phase was investigated for aqueous solutions of: ammonium chloride, potassium dihydrogen phosphate, ammonium dihydrogen phosphate etc. The growth is epitaxial as shown in fig. 3. obtained for ADP; the growth directions correspond to [110] and [010] of the substrate mica surface. The dendritic growth peculiarities of ammonium chloride were described in another paper [16]. In some cases, when the growth is pursued by decanting the substance on the mica surface, unusual angles such as 48° and 72° between branches and stems are revealed (fig. 4). It was suggested that the dipoles formed in the muscovite cleavage plane influence this type of dendritic growth [17].

Deformed surface areas

Deformed surfaces as a result of mechanical stresses influence the epitaxial growth either by inhibiting nucleation in some deformed regions or by changing the directions of epitaxial nucleation. Impact figures on mica are often used to determine the overgrowth orientation with respect to the substrate surface. In fig. 5. the dendritic growth of ammonium chloride from alcoholic solution was obtained near an impact figure; it reveals that deformations in the substrate change the direction of dendrite stems and branches.



Fig. 3



Fig. 4

Dislocations existing within the surface or points of emergence of line dislocations influence heterogeneous nucleation. Stresses and distortions existing around dislocations act as nucleation site. Fig. 6 illustrate a dislocation lattice on NaCl surface revealed by vapour deposition of anthraquinone.

Tilt boundaries can also be depicted by epitaxial growth as shown in fig. 7 (Growth on ammonium chloride on muscovite mica surface).

Slip lines are sites for heterogeneous nucleation. In fig. 8 the dendritic growth of ammonium chloride on NaCl (100) surface is epitaxial and is initiated on slip lines. In order to obtain dendritic growth from aqueous solution, NaCl surfaces were previously coated by a protective layer of polystyrene or polyvinyl chloride. As shown in [17] when the layer is thin (~ 200 Å) epitaxial growth is possible.

Electrically charged areas on crystal surface are revealed by deposition from gas-vapour phase of dipolar molecules as shown by Distler [7, 8]. In fig. 9 negatively charged areas and positively charged areas are revealed by depositing anthraquinone on KBr (100) surfaces.

When d.c. fields are applied during the deposition dipoles of anthraquinone are oriented in the field direction as shown in fig. 10.



Fig. 5



Fig. 6

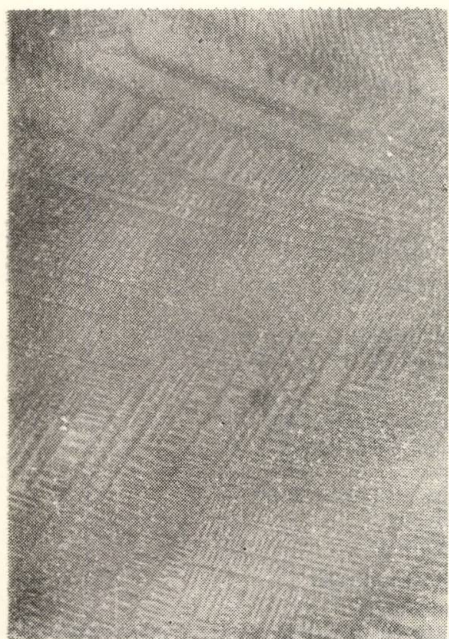


Fig. 7

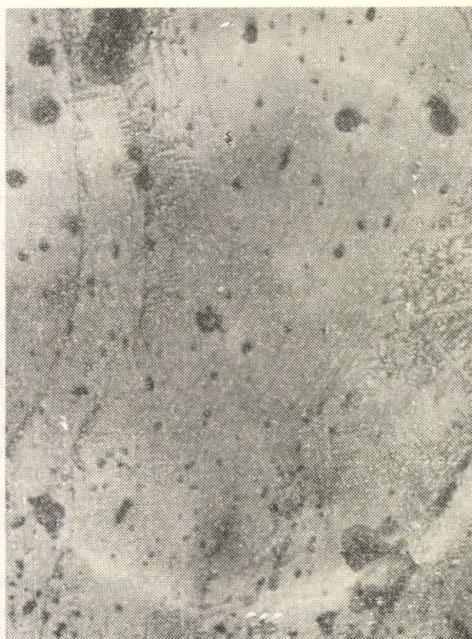


Fig. 8

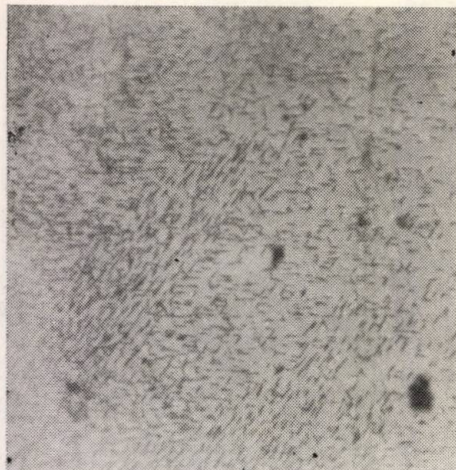


Fig. 9

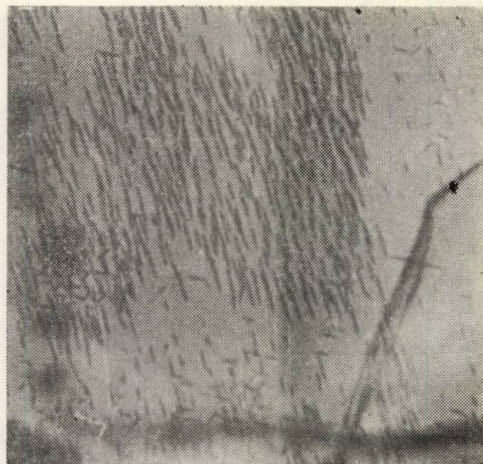


Fig. 10

Conclusions

The experiments covered only a few aspects of importance in epitaxial growth: surface defects and electric field effects.

In some cases epitaxial growth was obtained from a liquid phase; the observed phenomena show many similarities to those obtained when epitaxy occurred from vapour-phase deposition.

Department of Physics

Polytechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu — Dej” Bucharest

REFERENCES

1. J. P. Hirth, G. M. Pound, *Condensation and Evaporation: Nucleation and Growth Processes* Pergamon Press, Oxford 1963
2. T. N. Rhodin *Nucleation and growth on Solid Surfaces, The Use of Thin Films in Physical Investigations.*
3. K. L. Moazed *The Application of Heterogeneous Nucleation in Epitaxy The Use of Thin Films in Physical Investigations.*
4. E. Bauer, *Z. Krist.* **110** (1958) 372
5. M. Gebhardt *Epitaxy, Crystal Growth an Introduction*, ed. by P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1963) p. 105
6. R. Ueda, T. Inuzuka, *J. Crystal Growth* **3, 4** (1968) 191
7. G. I. Distler, *Fiz. Tverd. Tela* **12** (1970) 1149
8. G. I. Distler, V. N. Lebedeva, V. V. Moskvina, *J. Crystal Growth* **9**, (1971) 98
9. G. I. Distler, E. I. Tokmakova, *Kristallographiya* **16** (1971) 212
10. W. A. Tiller, T. Takahashi, *Acta Met.* **17** (1969) 483
11. A. A. Chernov, L. M. Trusov, *Kristallographiya* **14** (1969) 218
12. V. F. Dorfman, L. I. Trusov, *Kristallographiya*, **15** (1970) 788
13. K. L. Chopra *Thin Films Phenomena*, Pergamon Press, 1971
14. K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2249
15. W. R. Sinclair, C. J. Calbick, *Appl. Phys. Lett.* **10** (1967) 214
16. Cornelia Moțoc, *J. Crystal Growth* **12** (1972) 309
17. C. Moțoc, M. Badea, *J. Crystal Growth* **17** (1972) 337

Creșterea epitaxială și aplicații

Sunt descrise probleme teoretice ale creșterii epitaxiale.

Se prezintă date experimentale obținute de autor cu privire la creșterea epitaxială din fază de vapori sau din fază lichidă.

C.Z.: 546.19:535.243

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ARSENIC (V) BY USE OF HAEMATOXYLIN *

VASILICA CROITORU, FLORICA PÎRLOG

Haematoxylin is proposed as colour reagent for the spectrophotometric determination of arsenic (V). The method allows the satisfactory determination of microamounts of arsenic.

Current methods for the spectrophotometric determinations of arsenic with good sensitivity are based on the formation of molybdene blue (1 — 7).

Other suitable reagents used for the colorimetric and spectrophotometric determinations are:

- silver diethylthiocarbamate (8 — 13);
- sodium diethylxanthate (14);
- pirrolidin-dithiocarbamate (15);
- dithiol (16);
- rathin, morin (17).

Several Japanese researches applied in 1969 (18) for the determination of microamounts of arsenic (V), a series of organic reagents enabling (providing) a o-o coordination, like: quercetin, ruthin, morin and curcumin.

In the present paper, haematoxylin allowing also the possibility of a o-o coordination, is proposed as reagent for the spectrophotometric determination of arsenic.

Experimental

Reagents:

- aqueous solution of sodium arsenate (p.a.) Merck;
- solution of haematoxylin in alcohol;
- solution of oxalic acid in alcohol.

Apparatus:

- Spekol, Zeiss Jena spectrophotometer;
- Beckman DB model spectrophotometer.

Reaction conditions:

In the purpose to establish the most suitable reaction conditions, the following solutions were used:

* Manuscript received 25 november 1976

- 10^{-3} M sodium arsenate;
- 10% oxalic acid in ethanol;
- 10^{-3} M haematoxylin in ethanol.

In order to find the wavelength at which the optical absorption is maximum, 1 cm³ arsenate solution is transferred in a 25 cm³ beaker; then 1.5 cm³ oxalic acid solution and 6 cm³ reagent solution, are added. The

whole is dried on a water bath, or electric heating plate. After cooling, the residue is dissolved in acetone and poured in a 25 cm³ volumetric flask; the volume is made up to 25 cm³ with acetone. A blank solution is prepared in identical conditions. The calibration graphs are drawn on a Beckman spectrophotometer using a use of 1 cm width. The graphs are given in in fig. 1.

As to be seen, the maximum absorption of the compound is at 540 nm, and that of the reagent at 490 nm. The sharp difference of the maxima, as well as the fact that practically the reagent does not absorb at 490 nm indicate the possibility of a satisfactory determination of arsenic.

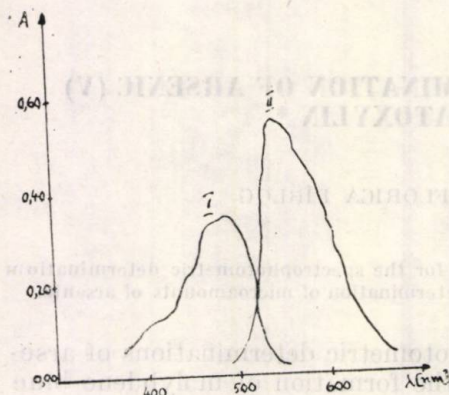


Fig. 1 Optical absorption curve.

- I. The optical absorption curve of the reagent against water (6 cm³ 10^{-3} M reagent solution).
- II. The optical absorption of the compound against the reagent (1 cm³ 10^{-3} M arsenate solution + 6 cm³ 10^{-3} M reagent solution)

Spectrophotometric determination of arsenic

The Bouguer-Lambert-Beer law was also checked. The procedure is the above presented. Several calibration curves for solutions of different concentrations were drawn. Fig. 2 presents one of these calibration graphs. The optical absorption increases with the increase of the concentration in arsenic in the 0.5–4.2 μg As/cm³ range.

The molar absorption coefficient expresses the sensitivity of the method and is found to be $10700 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Study of the stoichiometric ratio

In the system investigated, a red arsene-haematoxylin complex, stable in acetone, is assumed to form.

In the same conditions the reagent is yellow-brown. Experiments were carried to establish the molar ratio of the reaction using the spectrophotometric titration (fig. 3), as well as the continuous variation; Job's method (Fig. 4).

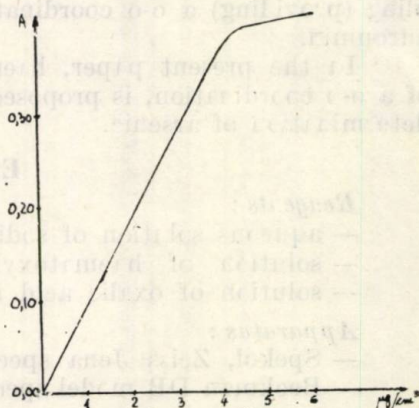


Fig. 2 Calibration graph

Both methods concluded that the rate of the reaction is $As/R=1/2.0$

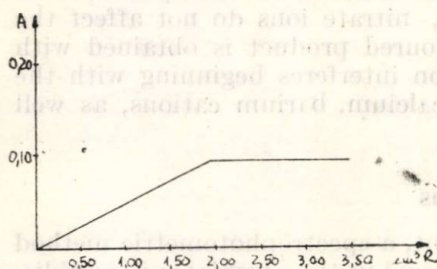


Fig. 3 The variation of the optical absorbance with the concentration of the reagent

- I. $1\text{ cm}^3\ 10^{-3}\text{ M}$ arsenate solution + $x\text{ cm}^3\ 10^{-3}\text{ M R}$ solution
- II. $1\text{ cm}^3\ 10^{-4}\text{ M}$ arsenate solution + $x\text{ cm}^3\ 10^{-4}\text{ M R}$ solution

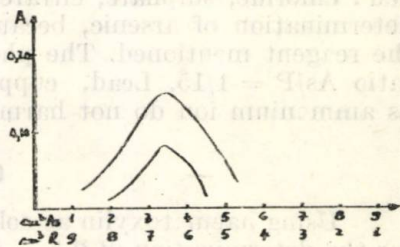


Fig. 4 The variation of optical absorption with the molar arsenate fraction

- I. 10^{-4} M arsenate solution
- II. 10^{-3} M arsenate solution

Interferences

In the collaboration with the works „Reactivul” issued the necessity to find an efficient method for the determination of arsenic traces in the ammonium citrate. In this purpose we have investigated the different possibilities of interference in the determination of arsenic using the method proposed.

The ammonium citrate synthesized by the works „Reactivul” contains the following impurities : chloride, sulphate, oxalate, phosphate, anions ; lead, calcium, barium, copper and iron, cations. The yields admitted by the different commercial forms are presented in table 1.

Table 1
The content of ammonium citrate p.a.

The impurity	Merck p.a.	Prolabo p. a.	E.T.S. Billault	U.C.B.	U.R.S.S.	Recom. Stand. C.A.E.R.	Technical conditions proposed
Ammonium citrate	99	98	98	—	99	98.5	98.5
Calcination residue	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Substances insol. in water	—	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Chlorides	0.0005	0.0005	0.002	0.0005	0.0005	0.001	0.0005
Sulphates	0.005	—	—	0.005	0.005	0.005	0.005
Oxalates	—	—	—	0.05	—	—	—
Phosphates	0.0005	0.002	—	0.0005	0.001	0.001	0.0005
Heavy metals	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
Calcium	—	—	—	—	0.002	—	—
Barium	—	—	—	—	—	—	—
Copper	0.00002	—	—	—	—	—	0.00005
Iron	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0003	0.001	0.0005
Arsenic	—	0.0002	0.0002	—	—	—	—

C.Z.: 546.662+546.654:545.844

COMPARATIVE STUDY OF SOME ELEMENTS OF THE RARE EARTHS IN THIN LAYER CHROMATOGRAPHY*

ELENA JERCAN, MARCELA DRAGOMIR, ANA ILARIE

In this note, the chromatographic behaviour of three rare earths elements: lanthanum, gadolinium and erbium, is studied. The method of thin layer chromatography is used and namely on silicagel G in HCl and Complexone III medium at different concentrations in the presence and the absence of acetone. For concentrations in HCl lower than 10^{-3} M and complexone lower than 10^{-2} M maximum distances between the spots formed by the three elements are observed. This fact enables their separation.

The literature includes studies concerning the achievement of separations of elements of the rare earths in a short time with good efficiency. In these researches, was successfully applied the chromatographic methods: the electrochromatography paper chromatography, thin layer chromatography or using ionic exchangers. On using these methods the approach of the experimental procedure including the use of complexing agents, is preferred. These influence the differential migration of the elements, through the intervention of an important parameter of variation and namely the stability of the complex combinations.

In this sense, an important place occupies the researches based on studies concerning the chromatographic behaviour of halogeno-complexes of the rare earths elements, in different experimental conditions. In the case of paper chromatography, Lederer and coworkers (1) have studied the displacement of the chloro-complexes of these elements in different alcohol and acetone media. The migration time necessary in such analyses, is long enough, 5—7 days; it is the reason which oriented the researches towards the application of the thin layer chromatography method; this last technique is characterised through an increased efficiency in a shorter time.

In this direction are to be mentioned the works of Volynets and Emaikov (2), which study the displacement of the rare earths elements in a medium of water-acetone mixture and HCl of different concentrations on the silicagel layer. Oguma-Koichi (3) also, using cellulose layer studies the displacements of the same elements in dioxane and HCl. Galliardi and colab. (4) have elaborated an ample work regarding the behaviour of the transition metals using the chromatography on cellulose layer, in halide acids and different alcohols medium.

* Manuscript received 21 Iulie 1976.

In the present work we have studied the chromatographic behaviour of the rare earths elements on silicagel *G* layer, in HCl medium of different concentrations with or without acetone. Besides, we have added an eluant and a second agent of complexation and namely the dissodium salt of the ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA). The purpose of introducing complexon III is the creation of a plus parameter for the differentiation of the behaviour of the rare earths elements, recognized through their specially similar proprieties.

In principle, the experimental results, have confirmed the fact that the introduction of the complexone in the eluant has generated the appearance of some spots belonging to the rare earths elements, well shaped, even at HCl concentrations, at which in the absence of complexone only tailing spots from the start till the approach of the front, were visible. New possibilities of separation, are also appearing.

Experimental proceeding

The solutions of the rare earths elements were prepared on dissolving the oxides of these elements in HCl, evaporating on drying and dissolving in water till a content of 10 mg/ml. The thin layer was constituted of silicagel *G* and was spread out on the degreased plate, by means of a suitable apparatus, or with a suspension in ethyl acetate.

As mobile phase was used the mixture 1 : 1 : 1 acetone, HCl of 1.10^{-3} — 5.10^{-1} M concentrations and EDTA of 1.10^{-3} — $2.5.10^{-1}$ M concentration.

The sample was applied with a capillary pipet, as a point with a content of 10^{-3} cm³ sample solution, at 1,5 cm distance from the border of the plate and 2 cm distance between the samples. After drying the spots, the chromatoplates were vertically introduced into the mobile solvent, thus that the plate was 0,5 cm immersed. The developing time was varied (0,5—1,5 hours) depending on the composition of the eluant, always till the front of the mobile phase reached the 10 cm height.

After developing the chromatoplates were dried in the air and revealed with alizarine S 0,1% alcoholic solution, which colored violet the zones of the rare earths elements.

The R_f values measured even drawn on the graphe nr. 1 — 7, representing the height of their displacement in the different experimental conditions.

We point that all the determinations were performed only for three elements of the rare earths and namely: lanthanum, gadolinium and erbium, noted on the graphs: *La*(—), *Ga*(—), *Er*(...).

Results and discussions

The solutions were prepared in HCl medium in view of many research directions and namely: when complexon III present or absent, when acetone present or absent. The graphs 1 and 2 give the variation of the R_f values of the three elements: *La*, *Gd*, *Er*, in a medium of acetone and HCl of different concentrations; the graphs 3—7 give the variation of R_f values of the same elements in the presence of complexon III of different concentrations in a medium of acetone and HCl of different concentrations. We point that similar studies were performed in the absence

acetone. Comparable R_f values were obtained so that they were no more represented in graphs.

The studies concerning the manner in which the three elements travelled in the different experimental conditions mentioned above, it can be immediately concluded that the complexon intercedes markedly and primarily at concentrations of the HCl lower than 10^{-2} M. This observation can be explained taking into account the fact that at concentration of HCl higher than 10^{-2} M, the stability of the complexonates is affected and the elements are removed in an approximatively similar manner. Evidently this behaviour is much influenced by the concentration in complexon III.

The fig. 1 and 2 represent the variation of R_f values only in HCl-acetone media. It can be noticed an abrupt variation in the interval of

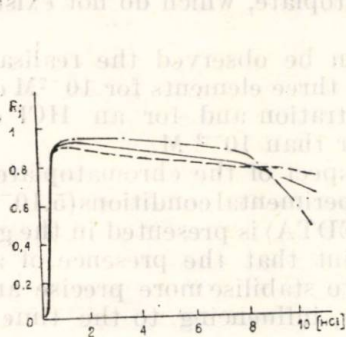


Fig. 1

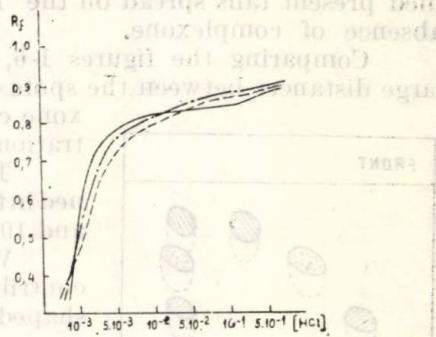


Fig. 2

$10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ M HCl concentrations (fig. 1); the corresponding R_f values present a large increase between 0.05 and 0.98 and remain constant till a 4 M HCl concentration; after wards they decrease again.

In the fig. 3 — 6 is studied again the variation of the R_f values in a HCl — acetone medium, but in the presence of complexone III. We

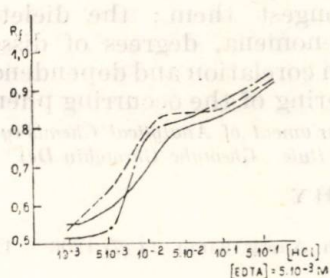


Fig. 3

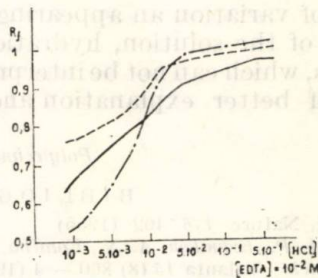


Fig. 4

point that these studies were performed in a lower concentrations range of the HCl, in which domain the influences of complexone III as generator of complex combinations can be evidenced.

As first observation it can be shown that in the domain of HCl concentration lower than 10^{-2} M, the R_f values of the three elements studied an increasing with the concentration of the complexon III.

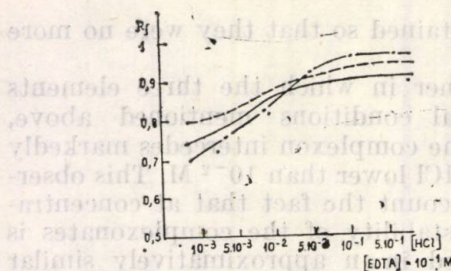


Fig. 5

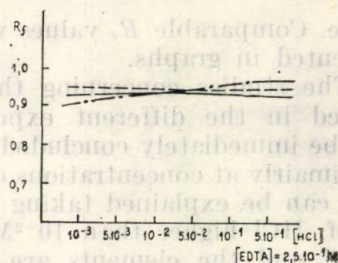


Fig. 6

It is also found that in a concentration range lower than $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ HCl, in the absence of complexone, the spots of the three elements studied present tails spread on the chromatoplate, which do not exist in the absence of complexone.

Comparing the figures 1-6, it can be observed the realisation of large distances between the spots of the three elements for 10^{-2} M complexone concentration and for an HCl concentration lower than 10^{-2} M .

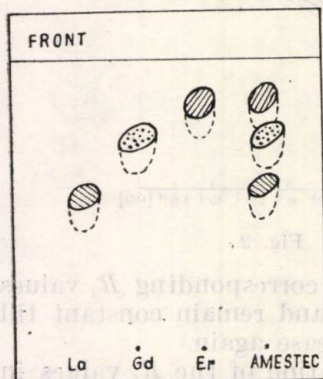


Fig. 7

The aspect of the chromatoplate obtained in the experimental conditions ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ HCl and 10^{-2} M EDTA) is presented in the graph 7.

We point that the presence of acetone contributes to stabilise more precise and well shaped spots, influencing to the time of migration also.

For the moment it is difficult to explain the mechanism of retention and the causes which determine the chromatographic behaviour in the different experimental conditions, because very complete studies in the domain does not yet exist at present. In different electrolyse concentrations many parameters of variation are appearing: amongst them: the dielectric permeability of the solution, hydration phenomena, degrees of dissociation and others, which can not be interpreted in correlation and dependence in the purpose of better explanation and forsering of the occurring phenomena.

Department of Analytical Chemistry
Polytechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. Lederer, M. Nature, 176, 462 (1955)
2. Volynets, M. P., Ermakov, A. N., Fomina, T. V. Zh. Anorg. Khim. 14 (7) 1806 — 11 (1969).
3. Oguma Koichi, Talanta 15 (8) 860 — 4 (1968)
4. Galiardi, E. Erodar, B. Chromatographia 3 (7) 320 — 8 (1970)

Studiu comparativ asupra comportării cromatografice pe strat subțire a unor elemente ale pământurilor rare.

În această lucrare se cercetează comportarea a trei elemente: lantan, gadolinu și erbiu, prin cromatografia pe strat subțire, în mediu de acid clorhidric și complexon III la diferite concentrații, precum și în prezența și absența acetonei în eluant. Se constată o distanță maximă între spoturi la concentrații în HCl și complexon III sub 10^{-3} M și respectiv sub 10^{-2} M , ceea ce constituie condiții bune de separare a elementelor considerate.

C.Z. : 541.138.2:547.213

OXIDAREA ANODICĂ A IZOPROPANOLULUI *

ELENA CONSTANTINESCU, V. BRÎNZOI

Folosind metoda potențiostatică și electrozi lucioși de platină s-a studiat oxidarea anodică a izopropanolului în 1 N H_2SO_4 .

În sensul de a obține informații referitoare la influența naturii alcoolului asupra mecanismului de oxidare anodică rezultatele s-au comparat cu cele obținute pentru n-propanol.

Comportarea electrochimică similară a celor doi alcooli sugerează un mecanism comun de oxidare anodică atât pentru alcoolii primari cit și pentru cei secundari.

Introducere

Abordări cantitative și teoretice semnificative în studiul cineticii reacțiilor de electrod sint semnalate în literatură numai în ultimii douăzeci de ani. [1—6]

Aplicate inițial la studiul unui număr restrins de sisteme electrochimice în special la reacția de degajare a hidrogenului și oxigenului, au fost ulterior extinse și la oxidarea anodică a unor compuși organici.

Oxidarea electrochimică a acestora a căpătat o considerabilă atenție, în special din cauza interesului crescând pentru tehnologia pilelor de combustie în care compușii organici joacă rol de reactanți.

S-a ales pentru studiu clasa alcoolilor.

Într-o primă notă [7] s-a studiat oxidarea anodică a alcoolilor primari și s-au stabilit unele regularități cinetice.

În continuare ne-am propus să studiem influența naturii alcoolului asupra mecanismului oxidării anodice.

Dacă literatura abundă de date referitoare la alcoolii primari [8] nu același lucru se petrece cu alcoolii secundari pentru care există puține și incomplete studii. [9—10]

Am ales izopropanolul pentru a putea compara rezultatele cu cele obținute anterior pentru n-propanol [7] în aceleași condiții experimentale.

Partea experimentală

Celulă și electrozi. S-a folosit o celulă de sticlă cu două compartimente separate între ele. (Fig. 1)

Electrodul de lucru este constituit dintr-o plăcuță de platină lucioasă cu o suprafață geometrică de 1 cm² (1). Drept contraelectrod (2) s-a folosit un fir de platină de cca 0,8 mm diametru și ca electrod de referință, electrodul saturat de calomel. Electrodul de lucru și cel de referință au fost conectați cu ajutorul unei capilare Haber-Luggin.(3)

* Manuscris predat redacției la data de 22 martie 1977

Aparatură. Electrocul de platină lucioasă a fost controlat și măsurat prin intermediul unui echipament potențiostat Tacussel compus din potențiostat PRT-20-2, pilot automat Servovit 9/A și un milivoltmetru S6/G4R. Curbele curent-potențial au fost obținute cu ajutorul unui galvanometru înregistrator Graphispot.

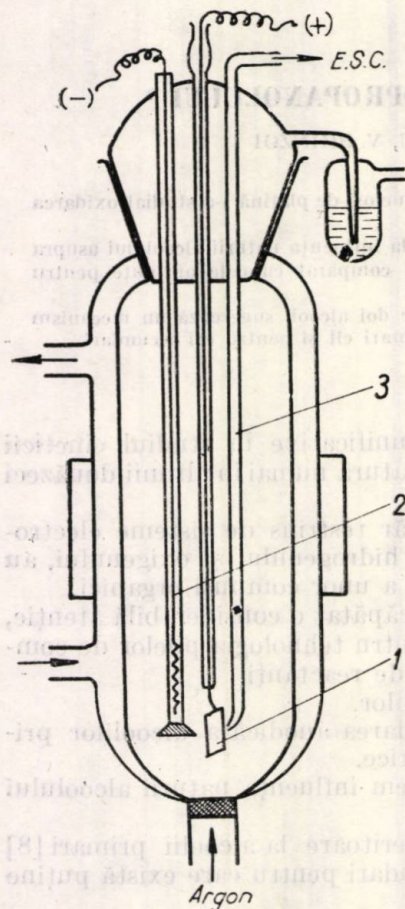


Fig. 1. Celulă electrochimică.

Înainte de fiecare măsurătoare electrochimice electrozii au fost pretratați prin polarizări anodice și catodice repetate [11].

S-a impus o creștere lineară a potențialului în domeniul $(-200 \text{ mV}) - (+1400 \text{ mV})$.

Reactivi. Soluțiile au fost preparate din reactivi p.a. și apă dublu distilată. Electrocul de bază a fost $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. Soluțiile au fost deaerate prin barbotare cu argon pur.

Rezultate

În cazul izopropanolului curbele curent-potențial i/E obținute la baleiere anodică crescătoare prezintă două maxime de curent i_{p_1} și i_{p_2} situate în domeniile de potențial $500 - 600 \text{ mV}$ și respectiv $950 - 1050 \text{ mV}$ (ESC) (Fig. 2, curba plină) și un singur maxim la baleiere anodică descrescătoare i'_{p_1} situat în domeniul $250 - 350 \text{ mV}$ (Fig. 2, curba punctată).

Aceleași maxime de curent au fost semnalate și în cazul alcoolilor primari, situate în aceleași domenii de potențial. Pentru comparație prezentăm curbele curent-potențial pentru izopropanol (Fig. 2) și pentru *n*-propanol (vezi Fig. 3) ambele pentru o concentrație în alcool $0,2 \text{ M}$, la o viteză de baleiere a potențialului $v = 1.100 \text{ mV/min}$ și la o temperatură $t = 25^\circ$.

Maximele de oxidare apar invariabil în aceleași domenii de potențial și nu sînt influențate de natura alcoolului.

S-a urmărit variația vitezei de oxidare a alcoolului cu concentrația, cu viteza de baleiere a potențialului și cu temperatura.

Dependența vitezei de oxidare a izopropanolului de concentrație.

S-au făcut determinări la trei concentrații diferite de izopropanol și anume $0,05 \text{ M}$, $0,2 \text{ M}$ și $0,8 \text{ M}$ pentru $t = 25^\circ$ și $v = 1.000 \text{ mV/min}$.

Se înregistrează o creștere a valorii densităților maxime de curent cu concentrația, ceea ce probează oxidarea substanței organice. (Vezi tabelul 1).

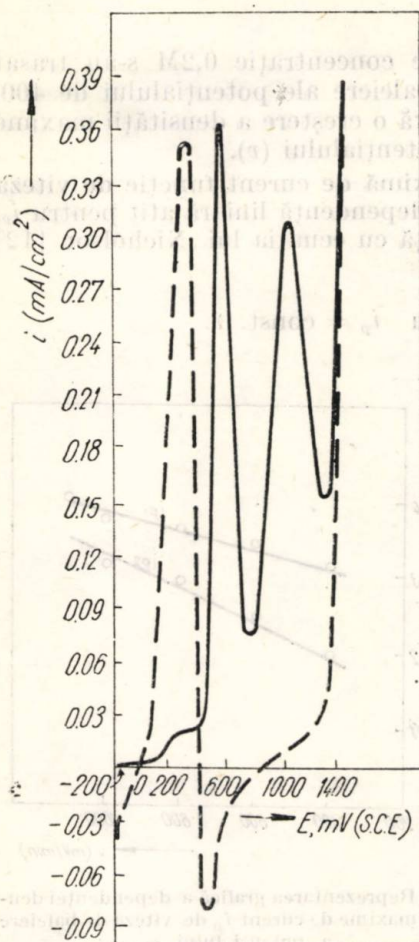


Fig. 2. Curbă curent-potențial pentru 0,2M izopropanol în 1N H₂SO₄ la $t = 25^\circ \pm 0,1^\circ$ și $v = 1.100$ mV/min.

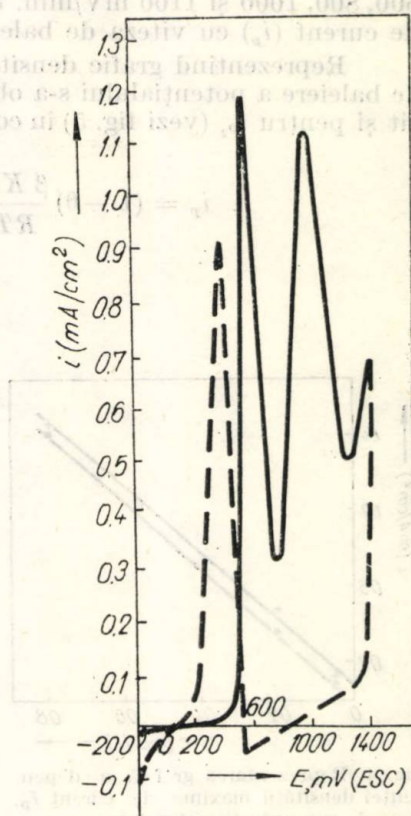


Fig. 3. Curbă curent-potențial pentru 0,2 M n-propanol în 1 N H₂SO₄ la $t = 25^\circ \pm 0,1^\circ$ și $v = 1.100$ mV/min.

Dependența vitezei de oxidare a izopropanolului de concentrație

Tabelul 1

Soluția alcool + 1 N H ₂ SO ₄	E_{p_1} (mV)	E_{p_2} (mV)	i_{p_1} (mA/cm ²)	i_{p_2} (mA/cm ²)	E'_p (mV)	i'_p (mA/cm ²)
Izopropanol 0,05 M	500	985	0,078	0,115	313	0,101
Izopropanol 0,2 M	569	1 009	0,345	0,474	313	0,354
Izopropanol 0,8 M	569	1 046	1,41	1,46	313	1,27

Domeniile de potențial în care apar maximele nu sînt influențate de schimbarea concentrației alcoolului.

Reprezentarea grafică a lui i_{p_1} sau i_{p_2} funcție de concentrația izopropanolului dă o dependență lineară. (Fig. 4)

Variația cu viteza de baleiere.

Pentru soluțiile de izopropanol de concentrație 0,2M s-au trasat curbele curent-potențial la vitezele de baleiere ale potențialului de 400, 600, 800, 1000 și 1100 mV/min. Se observă o creștere a densității maxime de curent (i_p) cu viteza de baleiere a potențialului (v).

Reprezentînd grafic densitatea maximă de curent funcție de viteza de baleiere a potențialului s-a obținut o dependență liniară atît pentru i_{p1} , cît și pentru i_{p2} (vezi fig. 5) în concordanță cu ecuația lui Nicholson [12]

$$i_p = (1 - \theta) \frac{\beta KF}{RT} v; \quad \text{sau} \quad i_p \propto \text{const. } v.$$

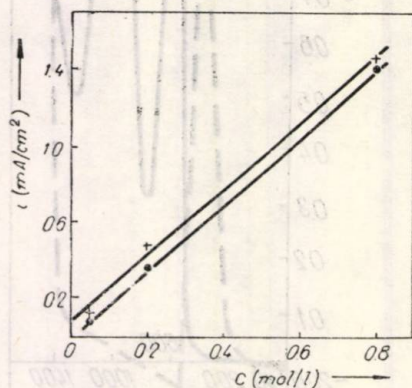


Fig. 4. Reprezentarea grafică a dependenței densității maxime de curent i_p de concentrația alcoolului c .

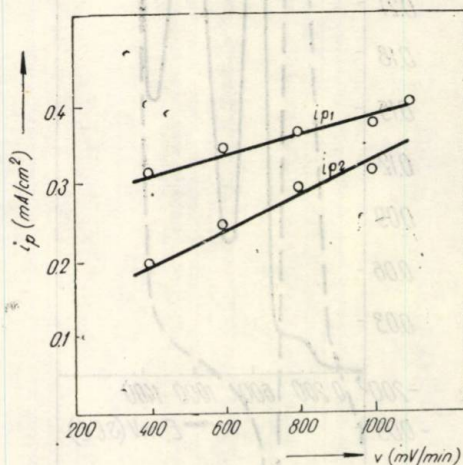


Fig. 5. Reprezentarea grafică a dependenței densității maxime de curent i_p de viteza de baleiere a potențialului v .

Variația cu temperatura.

S-a studiat variația vitezei de oxidare a izopropanolului cu temperatura pentru o concentrație în alcool de 0,2M și pentru o viteză de baleiere a potențialului $v = 1100$ mV/min.

Determinările au fost făcute la temperaturile de 25°, 30°, 50° și 70°. S-a înregistrat de fiecare dată o creștere a vitezei de oxidare cu temperatura.

Picurile de curent apar în aceleași domenii de potențial pentru toate temperaturile. Fig. 6

Interpretarea rezultatelor

Comparînd datele experimentale pentru izopropanol cu cele obținute pentru alcoolul primar corespunzător adică n -propanol constatăm o comportare cinetică similară. Aceeași formă a curbelor curent-potențial

aceleași regiuni de potențial în care apar maximele de curent, indică faptul că oxidarea anodică a izopropanolului are loc prin același mecanism ca cel propus pentru propanol, bazat pe chemisorbție disociativă. [11]

În regiunea de potențial 500 — 600 mV în care se obține primul maxim de curent se poate presupune că se formează un radical

OH
|
 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$

iar în regiunea de potențial 950—1050 mV corespunzătoare celui

O.
|
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$

de al doilea peak, radicalul $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$, prin analogie cu schema pentru oxidarea anodică a propanolului [7]. Creșterea densității de curent cu concentrația se datorește oxidării anodice a hidrogenului adsorbit și a restului organic ambii rezultati din chemisorbția disociativă.

Comparind curbele curent-potențial pentru propanol și izopropanol în condiții identice (tabelul 2) se observă că densitatea

Tabelul 2

Valorile densităților maxime de curent pentru n-propanol și izopropanol la $t = 25^\circ$ și $v = 1.100$ mV/min

Soluția alcool + + 1N H_2SO_4	E_{p_1} (mV)	E_{p_2} (mV)	i_{p_1} (mA/cm ²)	i_{p_2} (mA/cm ²)
izopropanol 0,2 M	569	1 009	0,369	0,474
n-propanol 0,2 M	569	1 009	1,09	1,02
izopropanol 0,8 M	569	1 046	1,41	1,46
n-propanol 0,8 M	606	1 009	2,64	2,52

maximă de curent pentru propanol este mai mare decât cea pentru izopropanol. Acest lucru se poate explica pe baza mecanismului chemisorbției disociative.

În cazul propanolului prin chemisorbție disociativă rezultă de două ori mai mult hidrogen conform schemei :

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{OH} + 2\text{H}$

decât în cazul izopropanolului :

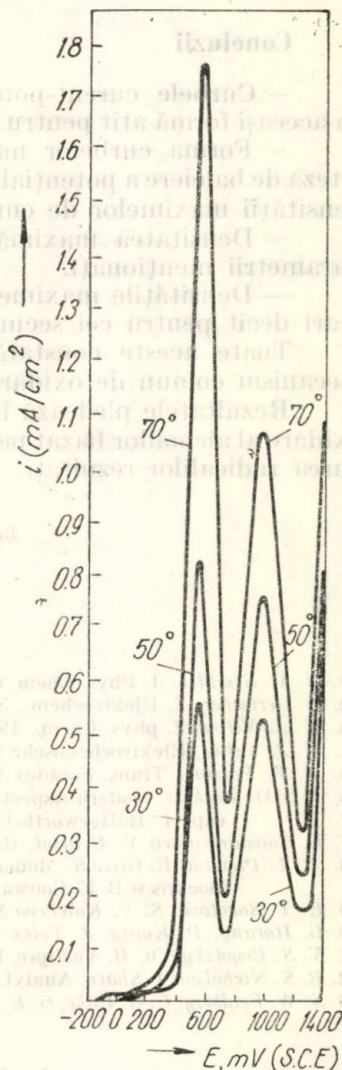
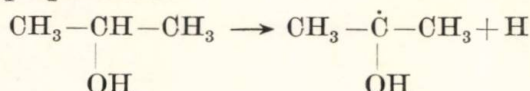


Fig. 6. Curbe curent-potențial pentru 0,2 M izopropanol în 1 N H_2SO_4 la 30° , 50° și 70° pentru $v = 1.100$ mV/min.

Acest lucru conduce de fiecare dată la valori mai mari ale curentului maxim de oxidare pentru propanol decît pentru izopropanol fapt ilustrat în tabelul 2 și semnalat și de alți cercetători [13].

Concluzii

— Curbele curent-potențial obținute prin metoda potențiostatică au aceeași formă atît pentru alcoolii primari cit și pentru alcoolii secundari.

— Forma curbelor nu se modifică cu concentrația alcoolului, cu viteza de baleiere a potențialului și cu temperatura ; variază numai valoarea densității maximelor de curent.

— Densitatea maximă de curent indică o dependență lineară de parametrii menționați.

— Densitățile maxime de curent sînt mai mari pentru alcoolii primari decît pentru cei secundari.

Toate aceste constatări experimentale conduc la concluzia unui mecanism comun de oxidare anodică a alcoolilor primari și secundari.

Rezultatele pledează în favoarea unui mecanism general de electro-oxidare al alcoolilor bazat pe chemisorbție disociativă, [11] urmată de oxidarea radicalilor rezultați.

Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică
Institutul politehnic, „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. B. V. Erschler, J. Phys. Chem. (URSS) 22, 683 (1948).
2. H. Gerischer, Z. Elektrochem., 54, 362 (1950) ; 55, 98 (1951).
3. K. J. Vetter, Z. phys. Chem., 194, 284 (1950).
4. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin (1961)
5. T. R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 47, 1332 (1951).
6. J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. Bockris și B. E. Conway, vol. I, cap. 4. Butterworth-London (1954).
7. E. Constantinescu V. Brinzoi, Rev. Roumaine Chem., 00, 000 (1976).
8. B. I. Piersna, E. Gileadi, Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 4, cap. II, Ed. J. O'M Bockris și B. E. Conway, Plenum Press. N. Y. (1966).
9. E. T. Sokolova, S. V. Kalcheva S. N. Raicheva, Doklady Bolg. Akad. Nauk. 26, 383 (1973).
10. G. Horany, P. Konig, J. Teles, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 72, 165 (1972).
11. V. S. Bogotzky Yu, B. Vasilyev, Electrochim. Acta., 9 869 (1964) ; 11, 1439 (1966).
12. R. S. Nicholson I. Shain, Analyt. Chem., 36, 706 (1964).
13. S. W. Feldberg, C. G. Enke, G. E. Breiter, J. Electrochem. Soc., 110, 826 (1963).

Anodic Oxidation of Isopropanol

Using the potentiostatic method and smooth platinum electrodes, the anodic oxidation of isopropanol in 1 N H₂SO₄ has been investigated. In order to obtain further information on the influence of the nature of alcohol the results obtained were compared to those for n-propanol. The similarity of the electrochemical behaviour of the alcohols suggests a common anodic oxidation mechanism of primary and secondary alcohols.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 666.94

ANDERUNGEN IN DEN EIGENSCHAFTEN DER PORTLANDZEMENT- KLINKER BEI TiO_2 -MIKROZUSÄTZEN *

I. TEOREANU, ANNEMARIE PURI, MARIA GEORGESCU

Die CaO-Assimilation und das Klinkergefüge werden von kleinen TiO_2 -Zugaben bedeutend beeinflusst und zwar sowohl durch Einwirken auf die Zusammensetzung als auch durch die Änderung der physisch-chemischen Charakteristiken des Systems. Dieser Einfluss widerspiegelt sich in den Bindemiteleigenschaften der entsprechenden Zemente.

1. Gegenwärtig besteht eine ausgesprochene Tendenz die Bildungsvorgänge des Portlandzementklinkers durch Mineralisatoreneinsatz zu beschleunigen. In die Kategorie der Mineralisatoren fallen auch einige Oxide, so auch TiO_2 , welches, in ganz kleinen Mengen, praktisch immer in den bei der Zementherstellung verwendeten Rohmaterialien vorkommt.

Es wird angenommen dass der Einfluss von TiO_2 -Zugaben auf den Klinkerbildungsprozess in einer Beschleunigung der Schmelzphasenbildung und Verminderung der Viskosität dieser Phase besteht, mit allen Folgen welche diese Änderungen auf die Klinkerbildung haben. Das Anwachsen des TiO_2 -Anteils in der Schmelze bis zu 3–4% bewirkt ein annähernd lineares Abfallen ihrer Viskosität (1). Durch ihre Fähigkeit stabile Anionengruppen zu bilden, ersetzen die Ti^{4+} — Ionen die elektropositiveren Ionen aus derartigen Gruppen; es ist also zu erwarten dass, in Gegenwart von TiO_2 , die Eisen und Aluminiumionen aus Tetraederkoordinierung in Oktaederkoordinierung gedrängt werden, was eine bedeutende Verminderung der Viskosität der Schmelze zur Folge hat.

Die Bestimmung der Transportnummern der Ionen in Klinkerschmelzen (2) ergibt hohe Werte für Ca^{2+} und veranschaulicht die Unipolarleitfähigkeit des Systems. Demzufolge hat die Diffusion des Kalziumoxids eine hervorragende Bedeutung für die Klinkerbildung. Das Verringern der Viskosität der Klinkerschmelze führt zu einem Anwachsen der Ca^{2+} — Ionenbeweglichkeit und dementsprechend zu einer Beschleunigung der Kalziumoxiddiffusion und -Bindung; die Beschleunigung dieser Vorgänge ist um so bedeutender je grösser der Einfluss der Mikrozugaben auf die Viskosität der Schmelze ist. Bei TiO_2 -Zugaben wurde festgestellt, dass die CaO-Bindung bei posteutektischen Temperaturen bedeutend beschleunigt wird. Die Meinungen über die Grössenordnung bis zu welcher TiO_2 -Zugaben positiven Einfluss auf die Kalziumoxidbindung ausüben, sind verschieden (1,3–7).

* Manuscript am 25 März 1977 eingegangen

Die Änderungen welche TiO_2 -Zugaben in den Eigenschaften der Klinkerschmelze hervorrufen, beeinflussen ohne Zweifel auch die Kristallisation der Klinkerminerale. Ausserdem kann das Gitter der Klinkerminerale bei dem Ersetzen der Si^{4+} , Al^{3+} und Fe^{3+} -Ionen durch Ti^{4+} -Ionen verbogen werden was zu einer Änderung ihrer kristallchemischen Parameter und Kristallisationseigenschaften, mit entsprechenden Folgen auf ihre Reaktivität mit Wasser, führt.

Informationen über die Verteilung des TiO_2 zwischen den hauptsächlichsten Klinkerphasen haben, auf Grund der obigen Betrachtungen, eine besondere Bedeutung. Diesbezügliche Forschungsergebnisse enthalten die Arbeiten von Sicev und Mitarbeitern (8), Kurdowski (9), Midgley (10) und Hornain (11). Die absoluten Werte der Verteilungskoeffizienten des TiO_2 auf die einzelnen Klinkerphasen unterscheiden sich, teilweise sogar bedeutend, in den oben genannten Arbeiten; alle Verfasser sind sich aber einig darüber das TiO_2 -Zugaben sich vorzüglich in der Zwischenphase wiederfinden (folglich, wenn z.B. 0,5 ... 1 % TiO_2 , auf den Klinker berechnet, zugegeben werden, wird dessen Anteil in der Zwischenphase 3 ... 4 % sein). Diese Anhäufung des TiO_2 in der Zwischenphase führt zu der Ansicht dass die von ihm ausgelösten strukturell-texturellen Gefügeänderungen hauptsächlich von seinem Einfluss auf die Eigenschaften der Schmelzphase bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird der Einfluss von TiO_2 -Zugaben auf die Klinkerbildung in quaternären ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$) und polinären Systemen untersucht und zwar besonders die CaO -Bindung, strukturell-texturelle Änderungen und ihre Folgen auf die Bindemittleigenschaften der Klinker.

2. Der Assimilationsprozess des CaO wurde durch die chemische Bestimmung des freien Kalziumoxides verfolgt. Die Zusammensetzung der hierbei untersuchten Klinkermassen ist in Tabelle 1 angegeben. Als Brenntemperaturen wurden 1350°, 1420° und 1460°C, mit 30 Minuten Brenndauer bei der Höchsttemperatur gewählt. Der auf den Klinker berechnete TiO_2 -Anteil war 0,2 %, 0,5 % und 1,0 %. Die Zubereitung der Rohmischung und die Verarbeitung der Klinker zu Zement war in allen Fällen gleich.

Tabelle 1

Klinker symbol*	Mineraogische Zusammensetzung nach Bogue (%)			
	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
I	62	16	12	10
II	66	14	10	10
III	69	12	9	10
IV	72,5	10	7,5	10

* Neben dem Klinkersymbol wurden folgende Indizen verwendet:
E — bei 0 % TiO_2 ; A — bei 0,2 % TiO_2 ; B — bei 0,5 % TiO_2 ;
C — bei 1 % TiO_2 .

Aus den Bildern 1—4 geht die, durch den Anteil an ungebundenem CaO in Betracht gezogene Intensität der mineralisierenden Wirkung hervor.

Die Versuchsdaten zeigen dass es möglich ist, quaternäre Klinker mit einem (nach Bogue berechneten) Dreikalziumsilikatgehalt von 62 ... 72,5% in Gegenwart von 1,0% TiO_2 bei nur 1420°C garzubrennen (für den Klinker I mit 1% TiO_2 sogar bei nur 1350°C und bei 1420°C auch mit nur 0,5% TiO_2 -Zugabe). Man kann also die Brenntemperatur mit bis 100°C senken. Die positive Wirkung der TiO_2 -Zugaben auf die CaO-Assi-

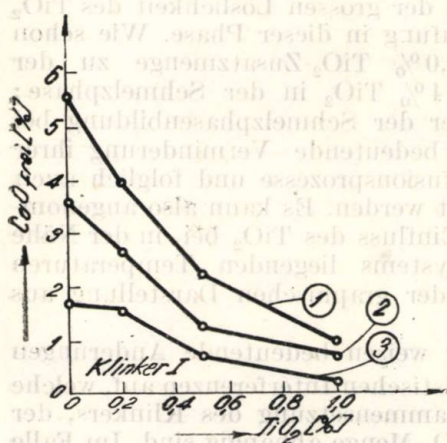


Abb. 1: Variation des ungebundenen CaO mit dem TiO_2 -Anteil, für Klinker I
1 — Brenntemperatur 1350°C; 2 — Brenntemperatur 1420°C; 3 — Brenntemperatur 1460°C;

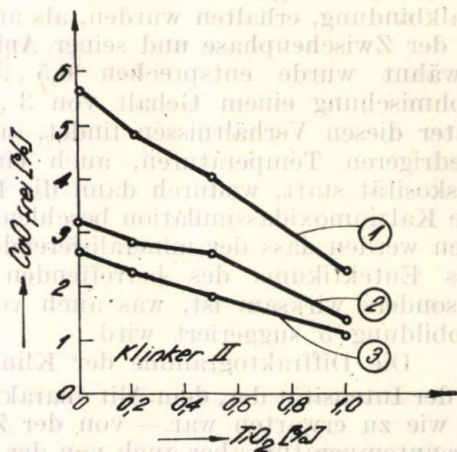


Abb. 2: Variation des ungebundenen CaO mit dem TiO_2 -Anteil, für Klinker II
1 — Brenntemperatur 1350°C; 2 — Brenntemperatur 1420°C; 3 — Brenntemperatur 1460°C;

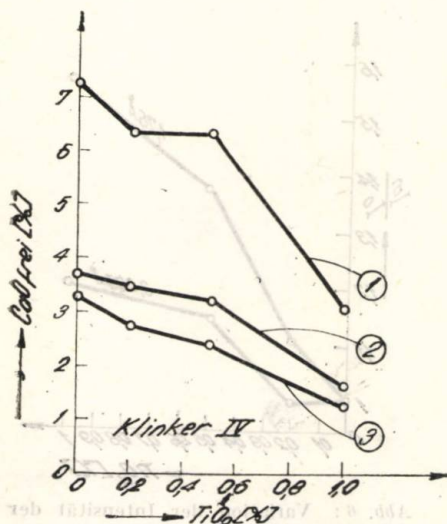


Abb. 3: Variation des ungebundenen CaO mit dem TiO_2 -Anteil, für Klinker III
1 — Brenntemperatur 1350°C; 2 — Brenntemperatur 1420°C; 3 — Brenntemperatur 1460°C;

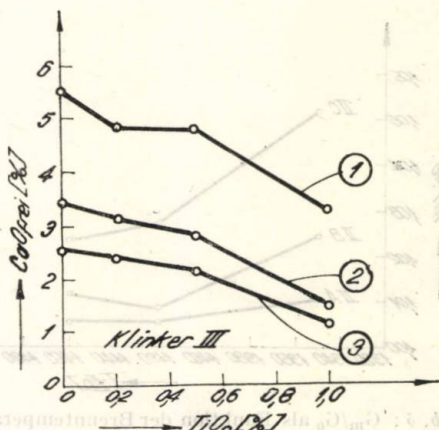


Abb. 4: Variation des ungebundenen CaO mit dem TiO_2 -Anteil, für Klinker IV
1 — Brenntemperatur 1350°C; 2 — Brenntemperatur 1420°C; 3 — Brenntemperatur 1460°C;

milation wächst mit der TiO_2 -Menge (in den, in dieser Arbeit verwendeten Grenzen) und zwar in stärkerem Mase bei den Klinkern mit grösserem Alitgehalt. Diese Tatsache muss vor allem mit dem Einfluss des TiO_2 auf die Zwischenphase und dadurch auf die ganze CaO -Assimilation korreliert werden. Sie entspricht ausserdem sowohl den Versuchsergebnissen welche in, dem Klinker charakteristischen Zweitstoff- und Dreistoffsystemen bezüglich der mineralisierenden Wirkung des TiO_2 auf die Kalkbindung, erhalten wurden, als auch der grossen Löslichkeit des TiO_2 in der Zwischenphase und seiner Anhäufung in dieser Phase. Wie schon erwähnt wurde entsprechen 0,5 ... 1,0% TiO_2 -Zusatzmenge zu der Rohmischung einem Gehalt von 3 ... 4% TiO_2 in der Schmelzphase; unter diesen Verhältnissen findet, ausser der Schmelzphasenbildung bei niedrigeren Temperaturen, auch eine bedeutende Verminderung ihrer Viskosität statt, wodurch dann die Diffusionsprozesse und folglich auch die Kalziumoxidassimilation beschleunigt werden. Es kann also angenommen werden dass der mineralisierende Einfluss des TiO_2 bei, in der Nähe des Eutektikums des betreffenden Systems liegenden Temperaturen besonders wirksam ist, was auch von der graphischen Darstellung aus Abbildung 5 suggeriert wird.

Die Diffraktogramme der Klinker weisen bedeutende Änderungen in der Intensität der, dem Alit charakteristischen Interferenzen auf, welche — wie zu erwarten war — von der Zusammensetzung des Klinkers, der Brenntemperatur, aber auch von der TiO_2 -Menge abhängig sind. Im Falle der Klinker I zum Beispiel, kann deutlich ein Anwachsen der Dreikalziumsilikatmenge in den mineralisierten Klinkern im Vergleich mit der Masse ohne TiO_2 festgestellt werden; die Intensität der charakteristischen Interferenzen wächst mit der TiO_2 -Menge — Abb.6.

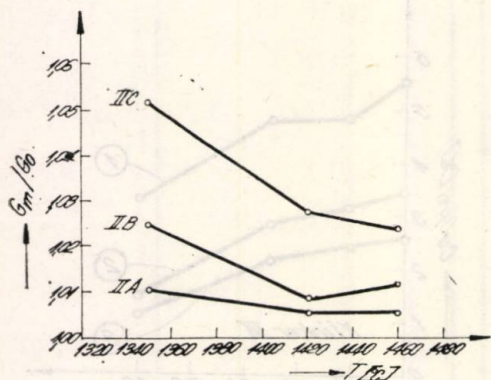


Abb. 5: G_m/G_0 als Funktion der Brenntemperatur (G_m — CaO -Assimilationsgrad in den mineralisierten Klinkern, G_0 — CaO -Assimilationsgrad in den entsprechenden nichtmineralisierten Klinkern) IIA — Klinker II mit 0,2% TiO_2 IIB — Klinker II mit 0,5% TiO_2 IIC — Klinker II mit 1,0% TiO_2 ;

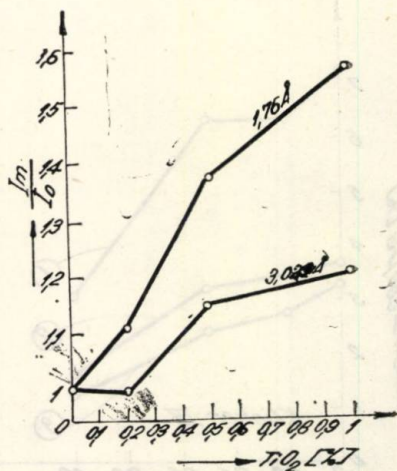


Abb. 6: Variation der Intensität der Alitinterferenzen der Klinker I (Brenntemperatur 1460°C) mit dem TiO_2 -Anteil (I_0 — Linienintensität in dem nichtmineralisierten Klinker, I_m — Linienintensität in den entsprechenden mineralisierten Klinkern)

Es wäre zu erwarten dass die, in kleinen Mengen unerlässlich in den Rohstoffen vorkommenden Verunreinigungen, die mineralisierende Wirkung des TiO_2 beeinflussen. Versuchsergebnisse mit verschiedenartigen Klinkern welche aus, in der Natur vorkommenden Rohstoffen hergestellt wurden führen — bezüglich der mineralisierenden Wirkung des TiO_2 — zu ungefähr gleichen Schlussfolgerungen wie auch im Falle der Klinker aus dem Vierstoffsystem; es scheint dass die Wirkung des TiO_2 im Vielstoffsystem etwas abgeschwächt ist. Tabelle 2 enthält die Versuchsergebnisse für einige polinäre Klinker.

Die Roentgendiffraktogramme der Klinker zeigen deutlich, hauptsächlich was die Intensität der Alitinterferenzen anbelangt, den Einfluss des Mineralisators; die Intensität der $d = 1,75 - 1,76 \text{ \AA}$ Interferenz ist in den Proben mit TiO_2 -Zugabe bedeutend stärker als in den unmineralisierten Proben, was ein Anwachsen des Alitanteils in den ersteren vermuten lässt. Das Anwachsen der Intensität dieser Interferenz (welches nicht unbedingt linear von dem TiO_2 -Anteil abhängen muss) wie auch die Änderungen welche in der Intensität der restlichen Hauptlinien der Klinkerminerale als Funktion der TiO_2 -Menge, der Brenntemperatur und Zusammensetzung der Massen vorkommen, zeigen eine komplexe Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung der Klinker (hauptsächlich des Verhältnisses zwischen kristallinem und glasigem Anteil) mit den oben genannten Einflussgrößen; die Wirkung dieser Größen auf die CaO -Assimilation, auf die Intensität des Schmelzprozesses und die sich bildende Schmelzphasenmenge und schliesslich auf die potentielle Möglichkeit gewisse Mengen Klinkerminerale zu bilden, ist teilweise entgegengesetzter Natur.

3. Die strukturell-texturellen Änderungen welche TiO_2 -Zugaben in den Klinkern bewirken, wurden sowohl an Massen aus dem Vierstoff- als

Tabelle 2

Klinker-symbol	Klinkermodule	TiO_2 -Anteil (%)	CaO_{frei} (%) bei folgenden Brenntemperaturen:		
			1350°C	1420°C	1460°C
A_2	$S_K = 1,0$	0	3,85	2,05	1,92
A_I	$M_{Si} = 2,25$	0,3	3,59	1,67	1,35
A_{II}	$M_{Al} = 2,20$	0,5	2,35	1,41	1, 5
A_{III}		1,0	2,44	0,90	0,51
B_e	$S_K = 1,0$	0	6,80	3,89	2,95
B_I	$M_{Si} = 2,80$	0,3	6,28	3,33	2,69
B_{II}	$M_{Al} = 1,50$	0,5	5,77	2,57	2,31
B_{III}		1,0	5,51	2,89	1,83
C_e	$S_K = 1,0$	0	8,46	5,03	3,85
C_I	$M_{Si} = 2,80$	0,3	7,82	4,62	3,21
C_{II}	$M_{Al} = 2,20$	0,5	7,19	3,89	2,57
C_{III}		1,0	6,41	2,56	1,80
D_e	$S_K = 0,95$	0	6,80	—	3,02
D_I	$M_{Si} = 2,80$	0,3	6,41	—	2,69
D_{II}	$M_{Al} = 1,50$	0,5	5,84	—	2,05
D_{III}		1,0	5,00	—	1,20

auch aus dem Vielstoffsystem untersucht und zwar durch Porositätsmessungen, Wichtebestimmungen, Mahlbarkeitsbestimmungen und mikroskopische Analyse.

Die Porositätsmessungen bieten Auskunft über die Verglasung und die Porenverteilung in den Klinkern, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, der TiO_2 -Menge und Brenntemperatur. Sie wurden durch Stickstoffabsorptionsmessungen ausgeführt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Porositätsmessungen zwischen 75 und 75.000 Å für einige Klinker angegeben :

Tabelle 3

Klinkersymbol*	IE ₃	IA ₃	IC ₃	IC ₂	IIC ₃	IVC ₃
Porosität (%)	2,63	1,23	1,24	3,0	3,37	3,57

* Die arabischen Ziffern neben den Klinkersymbolen bezeichnen die Brenntemperatur : 2 — 1420°C; 3 — 1460°C.

Die Analyse der Porositätsbestimmungen gibt Aufschluss über den Einfluss des Mineralisators auf die Textur der Klinker. Bei gleichen Brennverhältnissen fällt das Gesamtvolumen der Poren mit dem Anwachsen der TiO_2 -Menge bis zu bestimmten Werten; die gleiche Wirkung wird auch durch Brennen bei höheren Temperaturen erzielt. Diese Tatsachen

müssen vor allem mit der Wirkung dieser beiden Faktoren (TiO_2 -Menge und Brenntemperatur) auf den Verglasungsprozess des Klinkers korreliert werden. Die Porenverteilungskurven zeigen gleichzeitig eine Verschiebung der Porengrößen wie aus Abb. 7 für die, bei 1460°C gebrannten quaternären Klinker I mit und ohne TiO_2 -Zugabe festgestellt werden kann. Obwohl das Gesamtporenvolumen in den mineralisierten Massen kleiner ist, wächst der Anteil an Poren deren Dimensionen grösser sind als die Mittelwerte der entsprechenden nichtmineralisierten Probe; dieser Vorgang setzt eine anfängliche Erweiterung der dimensionellen Porenverteilung voraus, welcher dann — bei grösseren Mineralisatormengen, eine neue Einschränkung und gleichzeitige Verschiebung der mittleren Porendimensionen zu grösseren Werten folgt. Ähnliche Feststellungen werden auch beim Erhöhen der Brenntemperatur ein und derselben Masse gemacht.

Die Wichtebestimmungen suggerieren dass der relative Porenanteil unter 75 Å wenig Bedeutung hat (zwischen der absoluten Dichte und dem

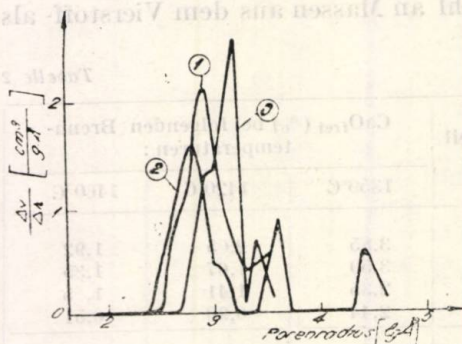


Abb. 7: Porenverteilungskurven der Klinker I (Brenntemperatur 1460°C) 1 — ohne TiO_2 ; 2 — mit 0,2% TiO_2 ; 3 — mit 1,0% TiO_2 ;

Volumengewicht von Klinkermehl mit $4500 - 6000 \text{ cm}^3/\text{g}$ Blaine-Oberfläche besteht kein bemerkenswerter Unterschied). Trotzdem wurde für einige Klinker die Porenverteilung zwischen 0 und $150 \text{ \AA}$ bestimmt. Dabei wurde festgestellt dass der Anteil an Poren von $20 - 40 \text{ \AA}$ Grösse in den mineralisierten Massen anwachsen kann.

Auf Grund dieser Tatsachen können für den Sinterverglasungsprozess der Klinker wenigstens zwei sich überlagernde Mechanismen angenommen werden: ein Wandern der Leerstellen (das zu einer Verlagerung der Maxima der Porenverteilung zu grösseren Porendimensionen führt) und eine räumliche Diffusion der Schmelze (welche ein Verkleinern der Poren zur Folge hat) Es kann angenommen werden dass das gesamte Porenvolumen in beiden Fällen auf Kosten der Poren mittlerer Grösse abnimmt. Das Überwiegen des einen oder anderen der beiden Mechanismen, sowie auch die Gesamtwirkung werden von der Klinkerzusammensetzung, der Menge Mineralisator, der Brenntemperatur und den Aufheizverhältnissen bestimmt. Dieselben Schlussfolgerungen sind auch im Falle von polinären Klinkern gültig.

Die kleinere Porosität der mit TiO_2 mineralisierten Klinker (in den in dieser Arbeit gewählten Mengenverhältnissen) könnte auf den ersten Blick zu der Meinung führen, dass sich die Mahlbarkeit dieser Klinker verschlechtert. Experimentell wird aber ein Anwachsen der Mahlbarkeit mit der TiO_2 -Menge festgestellt und zwar in erster Linie als Folge einer kleineren Mikrohärtigkeit der Klinker

— Abb.8. Die kleinere Mikrohärtigkeit der mineralisierten Klinker (s. auch (1)) kann durch Änderungen in der mineralogischen Zusammensetzung und strukturellen Beschaffenheit des Klinkers erklärt werden; der Alitanteil mit grösserer Mahlbarkeit wächst, das Kristallgitter der Klinkerminerale ist durch innere Spannungen gekennzeichnet u.zw. als Folge der Ti^{4+} — Substitutionen. Gleichzeitig muss auch die Bildung einer höhlenartigen Textur in Betracht gezogen werden.

Auch in dieser Beziehung ist das Verhalten der polinären Klinker ähnlich. Die Erklärungen sind dieselben wie bei den quaternären Klinkern und beziehen sich auf die in der Zusammensetzung und Struktur auftretenden Änderungen, aber auch auf die höhlenartige Textur der Klinker, welche besonders bei grösserem TiO_2 -Anteil mikroskopisch klar sichtbar ist.

Die Morphologie der Klinkerminerale wird durch TiO_2 -Zugaben nicht merklich geändert, was sowohl durch Roentgendiffraktometrie als auch mikroskopisch festgestellt werden kann. Es kommt zu keinem Kristallwachsen nach bevorzugten Richtungen (auch bei Alit nicht) und auch

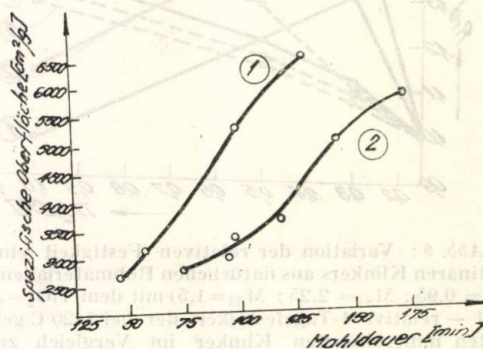


Abb. 8 Anwachsen der spezifischen Oberfläche mit der Mahldauer, für Klinker I (Brenntemperatur 1460°C)

1 — mit 1,0% TiO_2 ; 2 — ohne TiO_2 ;

zu keinen bedeutenden Änderungen in den Kristalldimensionen (die Alitkristalle in den mineralisierten Klinkern sind etwas grösser). In den mineralisierten Klinkern wird aber eine kleinere Dispersion der Alitkristallgrößen festgestellt; in den Klinkern mit weniger als 1 % TiO_2 , hauptsächlich in denjenigen mit 0,5 % TiO_2 -Anteil sind die Alitkristalle deutlicher abgegrenzt und geordneter.

4. Der Einfluss der mineralisierenden TiO_2 -Zugaben auf die mechanischen Festigkeiten der entsprechenden Zemente ist nicht eindeutig geklärt, die vorhandenen Informationen widersprechen sich oft. Butt und Timashev (5) und Erschov (12) führen praktische Ergebnisse an welche das Vorhandensein einer diesbezüglichen günstigen Wirkung der TiO_2 -Zugaben veranschaulichen; diese Wirkung wird mit der Klinkerzusammensetzung und TiO_2 -Menge korreliert.

Die Druckfestigkeit der von uns untersuchten Zemente wurde an Kühl'schen Kleinwürfeln bestimmt. Es konnte festgestellt werden das die TiO_2 -Zugaben einen grösseren Festigkeitsanstieg bei den Zementen

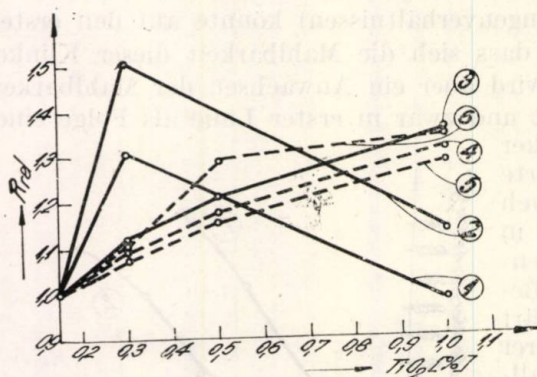


Abb. 9: Variation der relativen Festigkeit eines polinären Klinkers aus natürlichen Rohmaterialien ($S_K = 0,95$; $M_{Si} = 2,25$; $M_{Al} = 1,5$) mit dem TiO_2 -Anteil. 1 — relative 1-Tagefestigkeit der bei 1420°C gebrannten Klinker; 2 — relative 1-Tagefestigkeit der bei 1420°C gebrannten mineralisierten Klinker im Vergleich zu dem entsprechenden nichtmineralisierten Klinker; 3 — relative 1-Tagefestigkeit der bei 1460°C gebrannten, entsprechenden nichtmineralisierten Klinker im Vergleich zu dem bei 1460°C gebrannten mineralisierten Klinker im Vergleich zu dem entsprechenden nichtmineralisierten Klinker; 4 — idem (1), 28-Tagefestigkeit; 5 — idem (2), 28-Tagefestigkeit; 6 — idem (3), 28-Tagefestigkeit.

schaften der Schmelzphase hervorruft. Dadurch werden auch die Eigenschaften der entsprechenden Zemente beeinflusst. Der Festigkeitsanstieg erreicht bedeutendere Werte wenn die Klinkerzusammensetzung mit dem Wirkungsmechanismus des TiO_2 abgestimmt wird. Gleichzeitig wird auch/oder eine Senkung der Brenntemperatur erreicht.

mit kleineren Modulwerten bewirken, also bei Zementen mit einem grösseren Anteil an Zwischenphase. Es scheint dass die 1-Tagefestigkeit bei Mineralisieren mit kleineren TiO_2 -Mengen (0,5%) günstiger beeinflusst wird, während die 28-Tagefestigkeit bei 1% TiO_2 -Zugabe grössere Werte erreicht — Abb.9. Diese Feststellung bezieht sich hauptsächlich auf Zemente aus polinären Klinkern, für welche eine grössere Menge vergleichbarer Versuchsergebnisse zur Verfügung standen.

5. Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass TiO_2 die Kinetik der CaO -Assimilation, die mineralogische Zusammensetzung der Klinker und ihr strukturell-texturelles Gefüge beeinflusst und zwar hauptsächlich durch die Änderungen welche es in der Bildung und den Eigen-

SCHRIFTTUM

1. *Sicev M. M. u. a.* — Tement nr. 4, 5, 1966
2. *Budnikov P. P., Holin I. I. und Entin Z. B.* — DAN SSSR 144 (1), 180, 1962
3. *Roiak S. N. u. a.* — Tement nr. 13, 13, 1955
4. *Volkonski V. B. u. a.* — Mineralisatoren in der Silikatindustrie (russ.) Moskau, Stroiizdat 1964
5. *Bull Iu. M., Timashev V. V.* — Portlandzement (russ), Moskau Stroiizdat 1974
6. *Erschov L. D.* — Zement mit hohen Festigkeiten (russ) Moskau Stroiizd. 1952
7. *Sicev M. M. u. a.* — Alit und Belit im Portlandzementklinker (russ), Stroiizdat, Moskau-Leningrad 1969
8. *Sicev M. M. u. a.* — Tement nr. 4, 3, 1969
9. *Kurdowski W.* — Influence of Minor Components on Hydraulic Activity of Portland Cement Clinker, Suppl. paper. VI Intern. Congr. Chem. Cem. Moskau 1974
10. *Midgley H. C.* — Proc. V Intern. Symp. Chem. Cem. Tokio 1966, S. 76 (russ), Moskau Stroiizdat 1973
11. *Hornain H.* — Rev. des Mat. de Constr. nr. 671 — 672, 203, 1971
12. *Erschov L. D.* — Cement-Wapno Gips 22/31 (12), 353, 1967

Lehrstuhl Technologie der Silikate und Oxidmassen
Polytechnisches Institut „Gheorghe Gheorghiu-Dej“
Bukarest

Modificări în caracteristicile clincherilor de ciment portland cu microadaosuri de TiO_2

Microadaosurile de TiO_2 influențează evident procesul de asimilare a CaO și textura clincherului rezultat — atât prin modificările compoziționale cit și prin cele ale caracteristicilor fizico-chimice ale sistemului. Aceste influențe se reflectă în proprietățile liante ale cimenturilor preparate.

SCHRIFFTUM

1. Store, M. A. u. a. — *Tement* nr. 4, 5, 1966
2. Rudakov, P. P., Holm, I. I. und Enlin, N. B. — *DAN SSSR UA (V)*, 186, 1962
3. Kotly, S. A. u. a. — *Tement* nr. 12, 13, 1955
4. Volkenski, V. A. u. a. — *Mineralstoffe in der Silikatindustrie* (russ.), Moskau, Stroiizdat 1964
5. Dan, Yu. M., Timashev, T. T. — *Portlandzement* (russ.), Moskau, Stroiizdat 1974
6. Kizhne, I. D. — *Zement mit hohen Festigkeiten* (russ.), Moskau, Stroiizdat, 1952
7. Store, M. A. u. a. — *Alle und Beteiligte im Portlandzementklinker* (russ.), Stroiizdat, Moskau, Leipzig 1968
8. Store, M. A. u. a. — *Tement* nr. 4, 5, 1969
9. Kucharski, W. — *Influence of Minor Components on Hydraulic Activity of Portland Cement* (Chimik, Suppl. paper, VI Intern. Congr. Chem., Chem. Moskau 1974)
10. Wilschay, W. C. — *Proc. V Intern. Symp. Chem. Cem. Tokio 1966*, S. 78 (russ.), Moskau, Stroiizdat 1973
11. Hornum, H. — *Rev. des Mat. de Constr.* nr. 671 — 672, 203, 1971
12. Kizhne, I. D. — *Cement-Wapno* (Hqs. 2, 3), 353, 1967

Abteilung Technologie der Silikate und Gesteine
Polytechnisches Institut „Georgie Gheorghiu-Dea“
Bukarest

Modificări în caracteristicile clinkerului de ciment portland cu intermediul de TiO_2

Microanaliza de TiO_2 influențând evident procesul de hidratare a CaO în
ciment clinkerizat rezistiv — în timp modificările compozițiilor și în plus cele
ale caracteristicilor fizico-chimice ale sistemului. Aceste influențe se reflectă în propriu-
zilele lui ale cimenturilor preparate.

C.Z.: 66.062.4
66.067

METODA DE PURIFICARE ȘI DE CONTROL A PURITĂȚII SOLVENȚILOR DE UZ ELECTRONIC. NOTA I

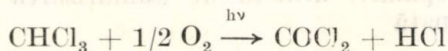
Cornelia BEJAN, Ileana NICULESCU, Ligia STOICA, Rodica CĂTUNEANU,
I. C. SÎRBU, L. PRECUP, A. MIHĂESCU

Se prezintă o metodă de purificare a solvenților clorurați de uz electronic, de urmele de HCl și ionii Cl^- . Controlul purității acestor solvenți înainte și după purificare s-a efectuat pentru ionul Cl^- printr-o metodă turbidimetrică avind o eroare relativă maximă de 6% și o sensibilitate de 0,05 pp m.

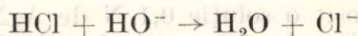
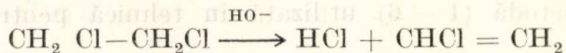
Solvenții de înaltă puritate folosiți astăzi pentru degresarea suporturilor utilizate la imprimarea circuitelor electronice, sînt în cea mai mare parte derivați clorurați de hidrocarburi, ca de ex.: CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , tricloretilena și diclorețanul. Principala impuritate a acestor solvenți este acidul clorhidric și anionul Cl^- a căror proveniență este următoarea:

a) Acid clorhidric format în procesul de clorurare al hidrocarburii, (Ex: $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$) care nu a fost total îndepărtat prin distilare.

b) Acid clorhidric format printr-un proces de autooxidare fotochimică a unor solvenți clorurați cum este cazul CHCl_3 :



c) ion Cl^- format printr-o reacție de eliminare de HCl din unii solvenți clorurați, catalizată de urmele de alcalii provenite din sticla vasului de stocare, ex:



Prezența HCl în acești solvenți este foarte dăunătoare, deoarece poate provoca fenomene de coroziune, iar anionii Cl^- pot forma o peliculă bună conducătoare de electricitate la suprafața suportului degresat care deranjează într-o mare măsură funcționarea circuitului electronic.

Ca urmare, se pune problema purificării înaintate a acestor solvenți de urmele de HCl și anionul Cl^- , precum și un control riguros al acestei purificări.

* Manuscris predat redacției la data de 4 februarie 1977.

Purificarea solvenților clorurați de HCl și Cl⁻

Cu excepția CHCl₃, pentru toți solvenții clorurați s-a aplicat aceeași metodă de purificare constind din următoarele operații :

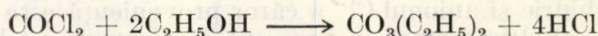
1) *Spălarea solventului* cu o soluție de K₂CO₃ de concentrație 10% adăugată în proporția 1 :10 la solventul de purificat.

Deoarece solventul nu este miscibil cu soluția apoasă de carbonat, este necesară o bună agitare a celor două faze timp de un sfert de oră, urmată de decantarea fazelor și separarea lor. Se rejeacă apoi extracția cu soluția apoasă de K₂CO₃ de atâtea ori cât este cerut de gradul de impurificare a solventului, după care solventul se spală de 3 ori cu apă demineralizată.

2) *Uscarea (anhidrizarea) solventului*. După ultima spălare cu apă, solventul este uscat timp de 24 ore pe K₂CO₃ anhidru care extrage urmele de apă din solvent.

3) *Distilarea*. Solventul decantat de granulele de K₂CO₃ este trecut într-o coloană de fracționare cu talere unde se distilă, culegându-se numai porțiunea de solvent care distilă la temperatura de fierbere constantă, în vase de polietilenă sau de sticlă brună.

În cazul cloroformului, operațiile de purificare descrise au fost precedate de o îndepărtare a fosgenului rezultat prin autooxidarea CHCl₃, printr-o extracție cu alcool absolut care leagă COCl₂, conform reacției :



Carbonatul de etil rezultat, fiind solubil în alcool se extrage împreună cu acesta. Îndepărtarea HCl rezultat în operațiile de mai sus, se face în operațiile următoare de spălare cu soluția 10% de K₂CO₃ (3 spălări) și apă demineralizată (3 spălări) urmată de anhidrizarea pe K₂CO₃ anhidru și distilarea fracționată

Controlul purității solventului

S-a efectuat printr-o analiză a ionului Cl⁻, înainte de purificare și după purificare, prin metoda turbidimetrică, cea mai simplă și mai puțin costisitoare metodă (1 — 6) utilizată în tehnică pentru determinarea ionului Cl⁻.

Ca reactivi s-a folosit o soluție 0,1 N de AgNO₃ care formează cu urmele de HCl și Cl⁻ din solvenți, o soluție coloidală de AgCl. În afara acestui reactiv s-a mai folosit doar o soluție stabilizatoare pentru particulele coloidale formată din 0,01 moli HNO₃ și 0,01 moli NaNO₃ la litru de apă tridistilată.

În prealabil s-a stabilit absorbanta maximă a coloidului de AgCl în funcție de lungimea de undă, găsindu-se maximul de absorbție la 420 nm, ceea ce se vede și din Fig. 1 pentru soluții de concentrații 1,2 și 3 μg/ml în ioni Cl⁻ cu care s-a experimentat.

Deasemeni s-a determinat experimental și timpul optim pentru stabilizarea coloidului de AgCl, care s-a găsit a fi, de 30 minute și care s-a menținut același în toate determinările.

S-a trasat apoi graficul de etalonare, utilizându-se o soluție de KCl cu un conținut de 10 ppm în anioni Cl^- , din care prin diluare corespunzătoare s-au preparat soluții de concentrații cuprinse între 0,2 și 4 ppm ioni de Cl^- , din care o cotă parte s-au tratat în balon cotelat de 25 ml cu 4 ml soluție stabilizatoare HNO_3 — NaNO_3 și 10 ml AgNO_3 0,1 N. După aducere la semn și omogenizare, toate probele se lasă timp de 30 minute pentru stabilizarea coloidului, după care s-au spectrofotometrat la lungime de undă de 420 nm într-o celulă de 1 cm folosind ca probă martor o soluție conținând 4 ml amestec HNO_3 — NaNO_3 0,01 N, 10 ml soluție AgNO_3 0,1 N și apă tridistilată până la 25 ml. S-a utilizat un spectrofotometru WSU — 2G iar absorbantele citite s-au reprezentat grafic funcție de concentrația ionului Cl^- din probe, exprimată în $\mu\text{g/ml}$. Curba obținută Fig. 1 este o dreaptă, legea Lambert-Beer fiind verificată.

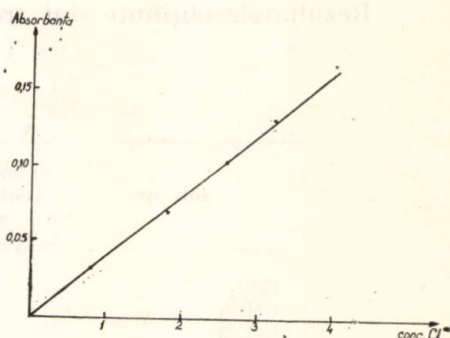


Fig. 1.

Pentru determinarea ionului Cl^- din solvenți, având în vedere concentrațiile mici de ioni Cl^- existente, s-a impus găsirea unei modalități de concentrare.

Într-o primă etapă de experimentări, s-a încercat extracția într-un volum mic de apă a ionului Cl^- din solvenți. Datorită miscibilității parțiale a solvenților cu apa, extractul apos obținut, prezenta o oarecare turbiditate, ceea ce ducea la obținere de valori mai mari pentru concentrația ionului Cl^- .

O metodă de concentrare care a dat bune rezultate a fost evaporarea la sec a unui volum determinat de solvent, 50 ml, într-o capsulă de porțelan pusă pe o baie de nisip electrică și determinarea în reziduu a ionului Cl^- prin metoda turbidimetrică descrisă.

În acest scop, după completa evaporare a solventului, s-a introdus peste reziduu din capsulă, 5 ml apă tridistilată, cu care s-au clătit cit mai bine pereții capsulei. Apa de spălare s-a adus cantitativ într-un balon cotelat de 25 ml. S-a repetat din nou operația de spălare a pereților capsulei cu încă 5 ml apă tridistilată și apoi pe rând capsula s-a spălat cu 4 ml amestec HNO_3 — NaNO_3 și cu cei 10 ml soluție AgNO_3 0,1N, toate aceste soluții aducându-se în balonul cotelat de 25 ml. S-a completat apoi la semn

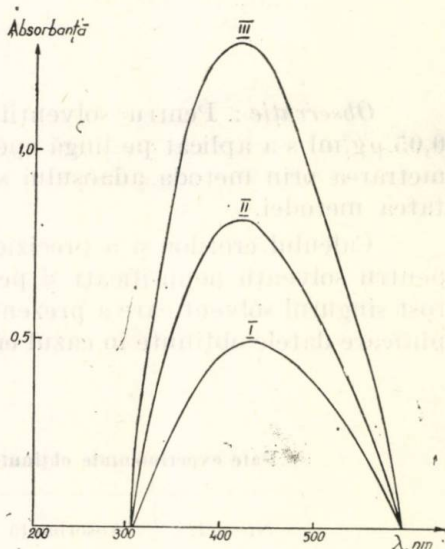


Fig. 2.

cu apă tridistilată și după omogenizare și ședere timp de 30 minute, s-a măsurat absorbanta probei față de proba martor fără Cl^- . Din absorbanta găsită, cu ajutorul graficului de etalonare, s-a dedus concentrația ionului Cl^- din solvent.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul ce urmează :

Tabel 1

Solvent	Conc. Cl^- din solventul inițial nepurificat $\mu\text{g/ml}$	Conc. Cl^- în solventul purificat $\mu\text{g/ml}$
CCl_4	0,51	0
CHCl_3	1,68	0,63
CH_2Cl_2	1,21	0
$\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$	0,80	0
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	1,36	0,067
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$	1,20	0

Observație : Pentru solventii cu conținut foarte mic de Cl^- sub $0,05 \mu\text{g/ml}$ s-a aplicat pe lingă spectrofotometrarea directă și spectrofotometrarea prin metoda adaosului standard, în scopul de a mări sensibilitatea metodei.

Calculul erorilor și a preciziei determinărilor, s-a efectuat în special pentru solventii nepurificați și pentru CHCl_3 după purificare deoarece a fost singurul solvent care a prezentat încă urme de Cl^- . Dăm spre exemplificare datele obținute în cazul erorilor pentru CCl_4 și CHCl_3 .

Tabel 2

Date experimentale obținute pentru CCl_4 înainte de purificare

Nr. det.	Absorbanță	$[\text{Cl}^-] \mu\text{g/ml}$	Eroare relativă %
1	0,018	0,48	-6
2	0,020	0,52	+1
3	0,018	0,48	-6
4	0,022	0,56	+8
5	0,021	0,54	+6

Media aritmetică $= \bar{X} = 0,51$

Eroarea medie pătratică $= S = 0,071$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $S_x = 0,031$

Precizia $R = 0,51 \pm 0,06$

Tabel 3

Datele experimentale obținute pentru CHCl_3 înainte de purificare

Nr. determin.	Absorbanță	$[\text{Cl}^-]$, $\mu\text{g/ml}$	Eroare relativă %
1	0,150	3,60	+5
2	0,145	3,50	+2
3	0,140	3,40	-1
4	0,137	3,35	-2
5	0,135	3,30	-4

Media aritmetică, $\bar{X} = 3,43$

Eroarea medie pătratică, $S = 0,12$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție, $S_x = 0,05$

Precizia, $R = 3,43 \pm 0,10$

Tabel 4

Datele experimentale obținute pentru CHCl_3 purificat o singură dată.

Nr. det.	Absorbanță	$[\text{Cl}^-]$, $\mu\text{g/ml}$	Eroare relativă %
1	0,027	0,70	+4
2	0,024	0,63	-6
3	0,025	0,66	-2
4	0,028	0,72	+7
5	0,025	0,66	-2

Media aritmetică $\bar{X} = 0,67$

Eroarea medie pătratică $S = 0,056$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $S_x = 0,025$

Precizia $R = 0,67 \pm 0,063$

Deasemeni verificarea metodei turbidimetrice pe solvenți clorurați cu conținut cunoscut de ioni Cl^- a condus la o eroare relativă de maxim 6% și o sensibilitate de $0,05 \mu\text{g/ml}$.

Concluzii

Metoda de purificare a solvenților clorurați, de urmele de HCl și ioni Cl^- , experimentată în această lucrare a condus la o îndepărtare practică totală a acestor impurități în cazul solvenților CCl_4 , CH_2Cl_2 , tricloretilenei și dicloretanului, într-o singură operație de purificare. Numai în cazul CHCl_3 a fost necesară repetarea operației de purificare și deasemeni luarea unor măsuri de evitare a autooxidării fotochimice a CHCl_3 chiar în timpul purificării sau stocării sale.

Metoda de control a purificării prin turbidimetria ionului Cl^- a dat rezultate satisfăcătoare deși eroarea relativă obținută în unele determinări a fost uneori mare. Metoda este însă simplă ca execuție și condiții de lucru și de aceea este preferată în tehnică.

Laboratorul de chimie anorganică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. R. L. Coleman, W. D. Shults, Mr. Kelly J. A. Dean, Anal. Chem. vol. 44, 6, (1972), p. 1031.
2. J. Z. Falcom, J. L. Love, Ji L. Galla, A. G. Altemou, Anal. Chem. 47, 1, (1975) p. 171.
3. E. J. Mekhan, G. Chiu Anal. Chem. 36, (1964), 536
4. F. H. Firschung, Anal. Chem. 32, (1960), 1876.
5. A. K. Banko, A. T. — Philipenko — Fotometriceskii analiz. Metodi opredelenia nemetalov
Izdatelstvo „Himia” — Moscva 1974
6. Cheng K. L., Goydish B. L., Anal. Chem. 35, (1963) 1965.

A Method of Purifying Electronic Usage Solvents

It is presented a method of purifying electronic usage solvents of HCl and Cl^- traces. The testing of the these solvents purity, before and after purifying was done by a turbidimetric method, with a relative, maximal 6% error and with a 0,05ppm sensibility.

№. ord.	Absorb. m/l	Cl ⁻ / g m/l	Factor relative
1	0,027	0,75	1
2	0,021	0,62	0,82
3	0,025	0,68	0,90
4	0,018	0,52	0,69
5	0,023	0,58	0,77

Concluzii

Metoda de purificare a solventilor electronici de HCl și Cl^- este prezentată în această lucrare. Înainte și după purificarea solventilor, puritatea acestora este testată prin metoda turbidimetrică, cu o sensibilitate de 0,05 ppm și o eroare relativă maximă de 6%. Metoda este simplă și ușor de aplicat în laborator.

Lucrarea a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare științifică „Cercetări științifice de bază în domeniul chimiei fizice”, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

C.Z.: 620.197

ASUPRA MECANISMULUI DE COMBATERE A COROZIUNII METALELOR ȘI ALIAJELOR PRIN ACOPERIRI METALICE*

LYA LAZĂR

Se discută unele aspecte referitoare la mecanismul acțiunii de protecție împotriva coroziunii cu ajutorul acoperirilor metalice.

Combaterea coroziunii se poate face prin diferite mijloace care se referă la :

- Alegerea materialului și tipului de construcție
- Acoperiri protectoare : a) metalice ; b) nemetalice
- Prelucrarea mediului corosiv prin : a) dezaerare ; b) dezoxigenare
- c) inhibitori de coroziune
- Protecția electrochimică : a) catodică b) anodică

Considerații generale

În cadrul ansamblului de metode aplicate pentru prevenirea și combaterea coroziunii, metodele de protecție prin acoperiri metalice au un rol deosebit de important.

Prin aceste acoperiri se economisesc cantități importante de metale și aliaje neferoase, care se utilizau la fabricarea întregii aparaturi și se rezolvă deseori problema finisării decorative a aparatelor.

Depunerile metalice protectoare trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să fie continue, lipsite de pori, să adere bine pe suprafața metalului suport, să prezinte rezistență mecanică și rezistență la uzură mare, să prezinte o grosime uniformă și suficientă.

Absența totală a porilor în stratul de protecție nu este obligatorie în cazul depunerilor care se comportă anodic față de metalul suport (de ex. depunerea zincului pe fier sau depunerea altor metale cu potențial mai negativ decât al fierului), deoarece în acest caz metalul suport descoperit în pori este protejat electrochimic (catodic) prin dizolvarea stratului acoperitor (fig. 1). Depunerile care se comportă catodic față de metalul suport (de ex. depunerile de Cu, Sn, Ni, Cr pe fier) nu protejează electrochimic fierul care se corodează în pori (fig. 2). De aceea aceste depuneri sînt eficiente numai dacă sînt complet lipsite de pori, perfect compacte, ceea ce corespunde în general unor depuneri mai groase sau, uneori, porii sînt umpluți cu un lac organic (1).

* Manuscris precat redacției la data de 20 martie 1977

Poziția metalului acoperitor față de metalul suport în seria ten-siunilor — factor determinant în realizarea protecției — poate fi urmărită din seria galvanică (în atmosferă) a metalelor utilizate la depuneri, unde se prezintă poziția relativă a majorității metalelor comune și aliajelor folo-

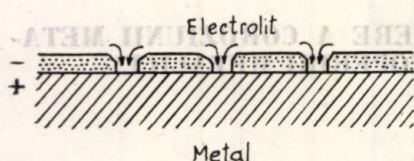


Fig. 1. Depunere de sacrificiu.

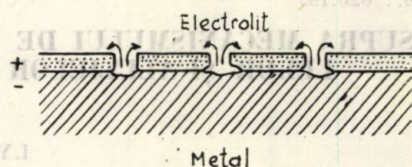


Fig. 2. Depunere de metal nobil.

site în industria galvanică și deplasările care rezultă din pasivarea meta-lului în atmosferă. Scara nu se schimbă apreciazabil în ceață salină în măsura în care agentul pasivant (oxigenul) este același (2).

Anodic

- Mg
- Al (activ)
- Zn
- Al(pasiv)
- Cd
- Fe
- Cr (activ)
- 18—8 oțel inox (activ)
- Pb
- Sn
- Ni (activ)
- Alamă
- Cu
- Bronz
- Cu-Ni
- Ni(pasiv)
- 18—8 oțel inox (pasiv)
- Ag
- Cr (pasiv)
- Au, Pt

Catodic

Metalele care se află la începutul seriei (active) dau în general pro-tecție catodică celor de mai jos. Dar, deoarece unele metale sînt mai incli-nate către pasivare, rezultă o deplasare puternică a potențialului către o poziție mai catodică. Astfel aluminiul în aer devine mai catodic față de zinc și uneori, față de oțel. De interes deosebit este deplasarea pronunțată în direcție catodică a cromului, nichelului, oțelului inoxidabil, cînd se trece din starea activă în cea pasivă. Cromul prezintă deplasarea cea mai mare

ceea ce are implicații favorabile și nefavorabile. Favorabile pe de o parte, deoarece cromul pasiv este puțin conductibil, iar pe de altă parte comportarea catodică este nefavorabilă deoarece permite coroziunea anodică a oțelului care este metalul suport. În mod similar tendința de pasivarea nichelului și cromului în oțeluri inoxidabile face aceste aliaje să se comporte mai catodic. Poziția catodică în scară explică polaritatea schimbată uneori la contactul dintre aluminiu și oțel, dar niciodată cu oțel inoxidabil, chiar în cazul în care curentul de coroziune este considerabil redus. Poziția extrem de catodică a oțelului inoxidabil face imposibilă schimbarea de polaritate, iar rezistența electrică mare a stratului de oxid micșorează curentul de coroziune.

Poziția metalului în seria galvanică poate fi influențată de diferiți factori. Aceștia se referă la influența pasivantă a aerului și a unor anioni oxidanți, concentrații și tipul de electrolit, tensiuni interne, impurități, elemente de aliere.

Mediul oxidant este pasivant și tinde să deplaseze potențialul spre o poziție mai catodică, pe când tensiunile interne, impuritățile active ca sulful în nichel și elemente de aliere ca magneziul sau zincul deplasează potențialul în domeniul anodic. Alte elemente de aliere pot deplasa potențialul în direcție opusă și sunt utilizate pentru a reduce activitatea. De ex. titanul în mediu puternic acid își mărește considerabil rezistența la coroziune prin aliere cu paladiu sau alte metale nobile.

Rezultă că în toate cazurile când metalul depus este sacrificat față de metalul suport acesta este protejat catodic și criteriul de protecție îl constituie potențialul metalului acoperitor față de metalul protejat în condițiile respective. Spre deosebire de protecția catodică, uneori se realizează combinații inverse în cazul depunerilor decorative.

Mecanismul acțiunii de protecție

Se poate explica protecția catodică obținută cu ajutorul depunerilor de sacrificiu analizând diagrama de coroziune a două metale în contact (fig. 3) (3).

Contactul a două metale trebuie considerat un sistem în care sunt posibile cel puțin patru procese de electrod.

Dacă se consideră diagrama de polarizație a coroziunii a două metale în contact într-o soluție care conține un singur oxidant, de ex. ioni H^+ , cele patru reacții posibile sunt: ionizarea metalului I, ionizarea metalului II, degajarea hidrogenului pe metalul I și pe metalul II.

Fie ε'_{rev} și ε''_{rev} potențialele reversibile ale celor două metale, $\varepsilon_{rev H_2}$ — potențialul reversibil al hidrogenului, I și II curbele de polarizație la dizolvarea celor două metale, iar I_c și II_c curbele la degajarea hidrogenului pe metalul I, respectiv II. Curba III, obținută prin însumarea curbelor anodice a celor două metale, reprezintă viteza totală de dizolvare a celor două metale (sau curentul anodic total) în funcție de potențial, iar curba III_c , obținută prin însumarea curbelor I_c și II_c reprezintă variația curentului catodic total pe ambele metale cu potențialul.

Dacă metalul I și II nu s-ar găsi în contact, metalul I s-ar coroda cu viteza i'_a la potențialul staționar ε'_s , iar metalul II cu viteza i''_a la poten-

țialul ε_s . Din cauza contactului, cele două potențiale staționare se egalează la valoarea ε_s la care viteza de coroziune a metalului II scade cu $\Delta i_a''$ și viteza de coroziune a metalului I crește cu $\Delta i_c''$. În același timp viteza de reducere a hidrogenului pe metalul I scade cu $\Delta i_c'$ și viteza de reducere pe

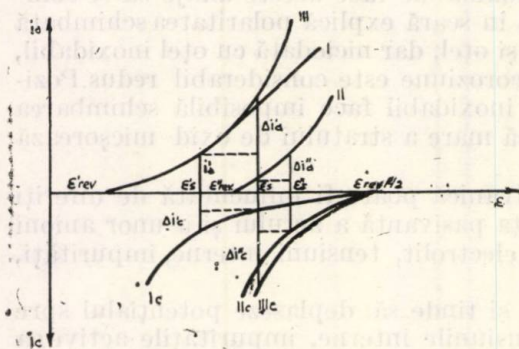


Fig. 3. Diagrama de coroziune la contactul a două metale.

metalul II crește cu $\Delta i_c''$. Viteza totală de oxidare a celor două metale este egală la acest potențial cu viteza totală de reducere a hidrogenului pe cele două metale.

Dacă în locul metalului I s-ar fi găsit un alt metal cu potențialul reversibil mai electronegativ decât ε'_{rev} , potențialul ε_s al contactului ar fi rezultat de asemenea mai negativ. Dacă potențialul reversibil al metalului ales este suficient de negativ, potențialul staționar comun poate deveni mai nega-

tiv decât ε'_{rev} și în acest caz dizolvarea metalului II încetează total. Contactul metalului I exercită deci o acțiune protectoare asupra metalului II; prin intensificarea procesului de dizolvare al metalului I, acesta poate proteja parțial sau integral metalul II.

Depuneri succesive

Aplicarea unor acoperiri metalice succesive deschide o nouă perspectivă acestei metode de protecție. În anumite condiții, potențialul și polaritatea metalului de bază pot fi controlate și grosimea depunerii mărită.

Printr-o selecție riguroasă a metalelor depuse și a ordinii de depunere este posibil să se obțină protecția catodică prin inversarea polarității pilei de coroziune și să se ajungă la o protecție în ansamblu sensibil îmbunătățită față de o depunere cu un singur strat (2).

Se consideră un exemplu clasic de protecție catodică: zinc depus pe oțel. Mai departe vom considera cazul cînd se depune și un strat intermediar de cupru. Oțelul, contrar așteptărilor, devine mai catodic datorită prezenței cuprului, deși oțelul conform poziției în seria tensiunilor este anodic față de cupru.

În fig. 4 se reprezintă poziția relativă a potențialelor galvanice în funcție de grosimea depunerii. În primul rînd considerăm zincul depus singur direct pe oțel (la dreapta punctului e); cînd grosimea depunerii crește potențialul anodic al suprafeței acoperite variază de la acela al oțelului neacoperit e către valoarea potențialului zincului d . Oțelul este protejat catodic sub curba ed . Oțelul neacoperit este de asemenea protejat catodic (cum se vede separat la dreapta figurii) prin curba dg de-a lungul căreia potențialul scade treptat la acela al oțelului neacoperit (punctul g). Între punctele b și g oțelul este protejat. În cazul unei acoperiri intermediare de cupru, potențialul suprafeței se apropie întîi de acela mai nobil

al cuprului după curba oa . Oțelul în această suprafață este anodic față de cupru. În punctul a depunerea de zinc este aplicată și suprafața tinde din nou către potențialul zincului (curba ad'). Cuprul în aceste condiții devine catod. Oțelul aflat sub cupru devine o parte din catodul de cupru. Potențialul inițial al oțelului e se deplasează către valoarea mai catodică e' . Potențialul crește dela bd în primul caz la $e'd'$ în al doilea. De asemenea protecția catodică a oțelului neprotejat este mărită cu distanța $e'g'$. În interiorul ariei $Oafe$, oțelul este anodic și punctele de coroziune sînt pronunțate. Dimpotrivă în interiorul ariei $fe'd'$ se obține protecție catodică

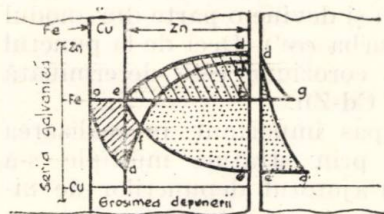


Fig. 4. Curbele potențial în funcție de grosimea depunerii de zinc indicind protecția catodică a oțelului cu și fără un strat intermediar de cupru.

și coroziunea nu e evidentă. La punctul f , se schimbă polaritatea, tensiunea electromotoare a pilei de coroziune este zero. Spre stînga metalul de bază este anodic, spre dreapta catodic. Este de remarcă că pe măsură ce grosimea statului de zinc scade, potențialul se depărtează de valoarea anodică mare $e'd'$ către una mai redusă pe măsură ce se apropie de punctul f .

Cadmiul se comportă similar cu zincul, exceptînd faptul că uneori potențialul lui anodic prezintă o valoare care permite cu greu să se realizeze o protecție catodică pe oțel. De ex. în atmosferă

industrială, pasivarea tinde să scadă potențialul sub valoarea necesară. Și în acest caz un strat intermediar de cupru este favorabil. Dar, în general, caracterul anodic al zincului și cadmiului este suficient pentru a proteja oțelul fără prezența unui strat de cupru. Pentru a se putea trage o concluzie generală asupra mecanismului să examinăm cazul plumbului (fig. 5).

Potențialele relative ale zincului, cadmiului și plumbului depuse pe cupru sînt comparate în funcție de grosimea depunerii. După cum rezultă din seria galvanică cadmiul este catodic față de zinc, plumbul catodic față de cadmiu. În cazul plumbului este deosebit faptul că plumbul este catodic și față de oțel. Dar această poziție poate fi inversată de stratul intermediar de cupru, în măsura în care cuprul este catodic față de aceste trei metale. Stratul intermediar de cupru este suficient de catodic pentru a aduce plumbul în situația de a proteja catodic oțelul.

Se poate ajunge la concluzia că un metal poate fi protejat catodic de o acoperire formată din două alte metale deși nici unul nu este anodic față de el cu condiția ca cel mai catodic să fie aplicat primul și cel de al doilea în grosime suficientă pentru a inversa polaritatea metalului suport.

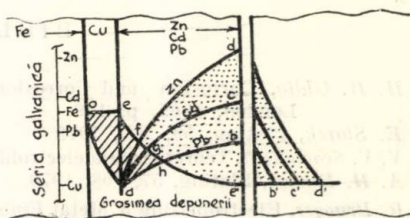


Fig. 5. Curbele potențial în funcție de grosimea depunerilor de zinc, cadmiu și plumb cu un strat intermediar de cupru.

Folosind același mecanism se pot explica și prevedea și sistemele nefavorabile.

Analizând aceste sisteme se conchide că un metal nu poate fi protejat catodic de alte două metale depuse chiar dacă amîndouă sînt anodice față de el, cu condiția ca cel mai anodic să fie aplicat primul și al doilea în grosime suficientă pentru a schimba polaritatea.

Un astfel de exemplu este oțel-zinc-cadmîu (fig. 6). Stratul inițial de zinc protejează catodic oțelul (curba *ab*). Dar imediat ce se aplică un strat de cadmiu mai catodic, suprafața devine catodică față de zinc (curba *bed*).

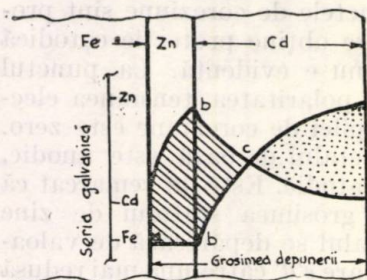


Fig. 6. Sistemul nefavorabil Fe-Zn-Cd. Curbele potențial în funcție de grosime indicînd imposibilitatea de a obține protecție catodică chiar în cazul în care fiecare metal depus singur este suficient de anodic.

Oțelul acoperit cu un strat intermediar de zinc schimbă polaritatea (punctul *c*) și devine o parte din anodul de zinc (curba *ece'*). Deci de la punctul *c*, pila de coroziune este determinată de cuplul Cd-Zn.

Un pas important în realizarea protecției prin straturi multiple s-a obținut cu ajutorul depunerilor de nichel duplex (4, 5, 6) formate dintr-un strat de nichel semi-lucios depus pe metalul suport și un al doilea strat de nichel lucios care datorită conținutului de sulf prezintă un caracter mai anodic și deci conferă protecție catodică primei depuneri.

Depunerile metalice protectoare se pot obține prin diferite metode: chimic, electrochimic, prin scufundare la cald (în baie de metal topit), prin pulverizare, prin difuziune termică (8,7).

Metoda cea mai indicată rezultă atît din compoziția, structura și proprietățile stratului protector (aderență, duritate, porozitate, rezistență la coroziune) cît și din considerente economice.

Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons Inc. New York London, 1965, p. 199
2. J. E. Starek, Plating, 59, 303, 1972
3. V. V. Scorelletti, Teoreticescaia electrohimia, Izd. Himia, Leningrad 1974, p. 545
4. A. H. Durose, Plating, 57, 798, 1970
5. R. Brugger, Electroplating & Metal Finishing, 23, No. 9, 24, 1970
6. L. F. Spencer, Metal Finishing 69, No. 9, 64, 1971
7. L. L. Shreir, Corrosion, vol. II, Newnes, London, 1963
8. E. Bertorelle, Trattatto di Galvanotecnica, U. Hoepli, Milano, 1970

Sur le mécanisme de protection anticorrosive des métaux et des alliages à l'aide de dépôts métalliques

On présente quelques aspects concernant le mécanisme de protection anticorrosive des métaux à l'aide de dépôts métalliques.

C.Z.: 661.8
667.622

CONTRIBUȚII LA STUDIUL EFECTULUI DEFORMAȚILOR REȚELE- LOR CRISTALINE ALE AMESTECURILOR IZOMORFE ASUPRA NUA- ȚEI GALBENULUI DE CROM*

THEODOR BĂDESCU

Lucrarea aduce contribuții teoretice interpretative asupra corelației structură-culoare, utilizând rezultatele experimentale obținute prin metoda roentgenografică, aplicată galbenului de crom.

I. Introducere teoretică

Identitatea stereometrică și valorile apropiate ale constantelor celulelor elementare și ale distanțelor determinate de legăturile cu oxigenul (coordinat tetraedric) ale cromului (1,6 Å) și sulfului (1,425 Å) [1, 2], fac posibilă existența cristalelor mixte de pigmenți cu formula generală $x\text{PbCrO}_4 \cdot y\text{PbSO}_4$, întâlnite în utilizările industriale sub denumirea „galben de crom”, pigment alcătuit dintr-o rețea cristalină ionică. Nuanța pigmentilor din clasa galbenului de crom este legată nu numai de compoziția lor chimică [3] (mai închisă la creșterea conținutului în PbCrO_4) ci și de structurile lor fizice, adică structura cristalină, forma și dimensiunile particulelor.

Energia totală a rețelelor ionice se datorește atât atracției cit și repulsiei dintre particulele componente ale rețelei și expresia ei se poate pune sub forma:

$$E = -NA \frac{e^2}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (1)$$

în care, dacă se consideră un mol dintr-o substanță: N este egal cu numărul lui Avogadro; A — constanta lui Madelung; e — sarcina ionică; r — distanța cea mai apropiată între ionii de semne contrare; B și n — două constante. Energia rețelei prezintă un minim pentru o anumită valoare a distanței dintre ioni, distanță egală cu constanta rețelei r_0 și care corespunde poziției de echilibru a ionilor.

Valoarea energiei corespunzătoare minimului este egală cu:

$$E_{(r_0)} = -NA \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2)$$

și reprezintă energia de coeziune a cristalului ionic.

* Manuscris; predat redacției la data de 15 iulie 1974

Modificarea pe anumite căi (iradiere cu particule ionizante, introducerea de impurități, introducerea de defecte etc.) a energiei potențiale totale a sistemului conduce la modificarea unor proprietăți importante ale cristalelor ionice, cum ar fi: apariția unor centre de culoare, variații în conductibilitatea lor electrică, apariția luminiscenței sau alte schimbări în proprietățile generale ale cristalelor respective [4]. În cazul unor soluții solide apare ca fiind logică intervenirea unor modificări dimensionale interne ale cristalului mixt atunci când se obțin variații în compoziția lui, modificându-se în mod corespunzător și energia totală a sistemului, schimbare ce poate aduce o contribuție specifică la producerea fenomenelor de culoare.

După cum se va observa mai departe din rezultatele obținute în cazul galbenului de crom, în afara schimbării compoziției, modificarea raporturilor molare $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4$ determină și variații ale parametrilor rețelelor cristaline specifice formelor de existență stabile sau modificarea a însăși sistemului de cristalizare (rombic sau monoclinic). Schimbarea consecutivă a energiei totale a rețelei cristaline corespunde unor anumite condiții de absorbție — reflexie selectivă a luminii și deci variații specifice de culoare.

Pe de altă parte, principiile cristalochimiei, care consideră modificarea proprietăților coloranților ionici ca o consecință a interacțiunilor electrostatice dintre ionul tranzițional cromofor (în cazul de față cromul) și poliedrul de coordinare alcătuit din liganzii respectivi (atomii de oxigen) se dovedesc astăzi insuficiente pentru înțelegerea numeroaselor particularități ale compușilor metalelor tranziționale. Astfel încât, la posibilitățile de înțelegere a fenomenelor de culoare ar putea contribui și metoda modernă de studiu cunoscută sub denumirea de „teoria câmpului liganzilor”, care ține seama în interpretarea proprietăților cristalelor ionice, atât de efectele electrostatice, cât și de contribuțiile altor tipuri de legături, ca de exemplu, legăturile σ , π etc. [5].

După teoria câmpului liganzilor, simetria liganzilor din jurul ionului tranzițional are o influență importantă asupra stabilității și nivelului energetic al electronilor de pe diferite orbite. În funcție de această simetrie, în câmp tetraedric scindarea orbitalilor $3d$ are loc după schema din fig. 1, factorii care influențează mărimea Δ (diferența de energie dintre cele două grupe de orbitale) fiind reușiți în expresia lui Ilse și Hartmann:

$$\Delta = \frac{5e r^{-4}}{3} \cdot \frac{q}{R^5} \quad (3)$$

în care, r este distanța medie de la nucleu la electronii $3d$; e — sarcina electronului; q — sarcina sau momentul electric al unui ligand (inclusiv dipolul indus prin polarizare); R —

distanța ion — ligand (dintre centre).

Deși baza teoretică referitoare la câmpul liganzilor este astăzi suficient de bine elaborată, posibilitățile limitate ale acestei teorii nu permit

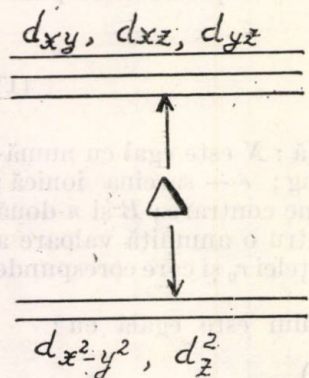


Fig. 1

totuși o interpretare unilaterală a fenomenelor de culoare, astfel încât ea va putea numai completa interpretările care se impun în urma rezultatelor experimentale obținute cu ajutorul metodelor fizicii corpului solid.

II. Rezultate experimentale, discuții

Structura cristalină a unor probe din sistemul $x\text{PbCrO}_4 \cdot y\text{PbSO}_4$ a fost stabilită cu ajutorul difracției razelor X , utilizându-se aparatul de raze X model TUR M-60, la o tensiune de lucru de 30 kV și intensitatea de 20 mA.

Pentru galbenul de crom de diverse compoziții s-au obținut numai două tipuri de roentgenograme, corespunzătoare formelor stabile ale celor doi componenți la temperatură ordinară. Aceasta arată că soluția solidă de cromat de plumb cu sulfat de plumb reprezintă un amestec binar izodimorf, la depășirea peste o anumită limită a cantității de cromat de plumb producându-se saltul calitativ al trecerii pigmentului din structura rombică (specifică — PbSO_4) în structura monoclinică (specifică PbCrO_4), o dată cu modificarea formei particulelor din starea granulată în cea aciculară, cu dimensiuni mai ridicate. Implicit se produce și închiderea nuanței pigmentului.

Deoarece la sistemele izodimorfe (de tipul celor la care componenții A și B au câte o formă instabilă A' și B' și permit obținerea seriilor izomorfe $A - B'$ și $B - A'$) are loc o variație continuă a proprietăților odată cu variația compoziției [6], indiferent de forma de cristalizare, iar prin introducerea unui component în rețeaua celuilalt component (chiar la valori apropiate dimensionale) se produce o micșorare a gradului de organizare a rețelei cristaline, variația culorii, ca efect, nu se poate sustage acestei cauze.

În tabelul 1 sînt trecute valorile echidistanței dintre planele reticulare pentru galbenul de crom de diferite compoziții cristalizat rombic iar în tabelul 2 aceleași valori, pentru galbenul de crom cristalizat monoclinic.

Din tabelul 1 se observă corespondența liniilor de difracție ale pigmentilor cu cele ale sulfatului de plumb iar din tabelul 2 corespondența liniilor de difracție cu cele ale cromatului de plumb [7]. Urmărind valorile parametrilor reticulari pentru cele două forme de cristalizare se observă o creștere continuă a acestora (indiferent de forma de cristalizare), o dată cu creșterea conținutului în PbCrO_4 al pigmentului, fapt care corespunde diferențelor dintre volumele ionice ale celor doi componenți.

Prin introducerea treptată de PbCrO_4 în rețeaua cristalină rombică a PbSO_4 energia potențială a sistemului va crește, de la o valoare minimă, corespunzătoare compoziției de stabilitate maximă a pigmentului în sistemul rombic, pînă la un maxim, care corespunde compoziției la care se va produce trecerea pigmentului din sistemul rombic în cel monoclinic. Proba 1, cu compoziția $\text{PbCrO}_4 \cdot 3\text{PbSO}_4$ (galben de crom-lămie) corespunde limitei maxime a conținutului în sulfat de plumb (5,90% Cr_2O_3) care mai poate încă alcătui cristale mixte rombice cu cromatul de plumb la o stabilitate maximă, o eventuală cantitate excedentară de PbSO_4

Valori roentgenografice pentru galbenul de erom cristalizat rombic, comparativ cu cele pentru PbSO_4

Tabelul 1

Franja nr.	PbSO_4 (tabele)		Parametri reticulari d ai rețelelor pigmentilor cu compoziții diferite (raport molar $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4$)			Int.
	d	Int.	1 : 3 (proba 1)	9 : 8 (proba 2)	5 : 4 (proba 3)	
1	4,26	80	4,297	4,28	4,298	i
2	3,80	28	3,797	3,808	3,818	m
3	3,33	60	3,32	3,342	3,36	i
4	3,21	40	3,195	3,215	3,23	i
5	3,00	100	2,995	3,009	3,105	fi
6	2,75	32	2,74	2,772	2,785	m
7	2,68	32	3,685	2,717	2,736	m
8	2,40	12	2,39	2,41	2,44	m
9	2,27	12	2,257	2,281	2,288	m
10	2,16	16	2,158		2,19	m
11	2,06	100	2,056	2,074	2,085	fi
12	2,02	40	2,03	2,048	2,057	i
13	1,97	20	1,98	1,97	1,978	m
14	1,87	4	1,87			fs
15	1,78	12	1,779	1,808	1,816	m
16	1,70	12	1,694	1,712	1,716	m
17	1,61	20	1,61		1,64	i
18	1,49	16	1,50	1,512	1,52	m

Valori roentgenografice pentru galben de erom cristalizat monoclinic, comparativ cu cele pentru PbCrO_4

Tabelul 2

Franja nr.	PbCrO_4 (tabele)		Parametri reticulari d ai rețelelor pigmentilor cu compoziții diferite (raport molar $\text{PbCr}_4/\text{PbSO}_4$)			Int.
	d	Int.	4 : 5 (proba 4)	9 : 7 (proba 5)	17 : 1 (proba 6)	
1	4,97	23			4,928	s
2	4,38	46	4,15	4,23	4,37	m
3	3,75	11	3,666	3,718	3,75	s
4	3,48	40	3,329	3,396	3,466	m
5	3,28	100	3,17	3,208	3,275	fi
6	3,01	86	2,95	2,97	3,024	fi
7	2,71	11	2,706	2,71	2,72	m
8	2,53	11	2,45	2,51	2,523	m
9	2,32	11	2,22		2,31	m
10	2,25	34	2,198	2,238	2,249	i
11	2,08	17	2,02	2,055	2,09	m
12	1,97	40	1,938	1,95	1,965	i
13	1,85	34	1,81	1,823	1,853	i
14	1,74	6			1,725	s
15	1,69	11		1,68	1,687	m
16	1,61	6	1,615	1,619	1,618	s
17	1,54	6		1,532	1,52	s
18	1,42	6		1,415	1,415	s

apărind ca amestec mecanic, alături de amestecul izomorf format. Proba 3, cu compoziția $5\text{PbCrO}_4 \cdot 4\text{PbSO}_4$ (galben de crom — mijlociu), conține o cantitate de cromat în jurul valorii critice care poate determina în anumite condiții (în care corelația lui Grimm [8] joacă un rol important) transformarea pigmentului din sistemul de cristalizare rombic în sistemul monoclinic. Deformațiile observate în rețeaua rombică sînt crescătoare și ele sînt aproximativ de ordinul $0,01 - 0,05 \text{ \AA}$, în intervalul raportului $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4 = 1 : 3 - 5 : 4$.

La rețelele cristaline monoclinice, la care se poate considera că sulfatul de plumb este inclus în rețeaua cromatului de plumb, parametrii reticulari cresc deasemenea, pînă la atingerea valorilor specifice cromatului de plumb, tipic monoclinic și cu stabilitate maximă. Această stabilitate corespunde, și aici, unei energii potențiale minime a cristalului, energia potențială totală a sistemului scăzînd treptat, o dată cu creșterea conținutului în PbCrO_4 . Mai apropiată de această limită se situează proba 6, cu compoziția $17 \text{ PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ (galben de crom-auriu). Ordinul de mărime a creșterii parametrilor reticulari este de aproximativ $0,01 - 0,15 \text{ \AA}$, în intervalul raportului $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4 = 4 : 5 - 17 : 1$, iar deformațiile rețelei monoclinice sînt descrescătoare. Deosebirile între condițiile de sinteză (pigmenți de proveniență diferită sau obținuți după tehnologii deosebite) pot modifica valorile deformațiilor, nu însă și sensul în care acestea se produc.

În fig. 2, încercăm o reprezentare intuitivă a fenomenelor legate de rolul structurii cristaline în modificarea nuanței galbenului de crom (teoretic, la dimensiuni comparabile ale particulelor, obținute după aceeași tehnologie de fabricație) ținînd seama de proprietățile sistemelor izodimorfe și de principiile cristalochimiei.

Deși, în condițiile menționate, are loc modificarea nuanței galbenului de crom corespunzător unor lungimi de undă cu valori mai ridicate o dată cu creșterea conținutului în cromat de plumb, variația lungimii de undă în ordonată (care definește fenomenul de reflexie ce dă senzația de culoare) urmează sensul variațiilor energiilor potențiale corespunzătoare celor două sisteme de cristalizare și nu regularitatea determinată de creșterea lineară, în abscisă, a conținutului în PbCrO_4 . Intervalul de discontinuitate se situează în jurul compozițiilor care, după corelația lui Grimm corespund, la temperaturi situate în jurul a 20°C , posibilităților de transformare a pigmentului din sistemul rombic în monoclinic, adică compozițiilor în jurul raportului molar $\text{PbCrO}_4/\text{PbSO}_4 = 1 : 1$. Creșterea temperaturii accelerează transformarea pigmentului în sistem monoclinic [8, 9, 10].

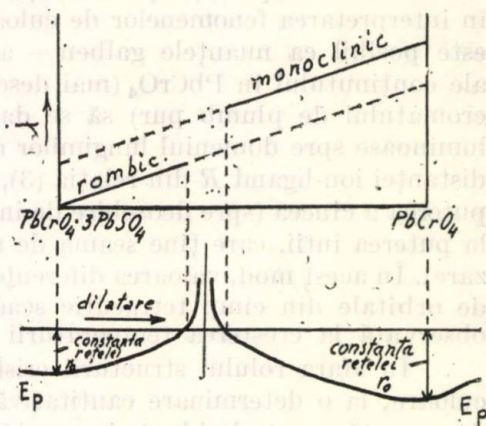


Fig. 2

După cum s-a arătat, în cazul sortimentelor cristalizate rombic energia potențială a sistemului crește continuu pe măsura introducerii de PbCrO_4 în cristalul mixt. Totodată, efectul optic fiind deplasarea nuanței spre roșu, rezultă că la valoarea crescătoare a energiei potențiale ca urmare a deformațiilor rețelei cristaline se adaugă și absorbția de energie din spectrul electromagnetic vizibil, la valori din ce în ce mai ridicate (lungimi de undă mai mici). Astfel încît, radiațiile reflectate vor corespunde unor nuanțe care se deplasează de la galben-lămie (verzui) spre galben-mijlociu.

În cazul sortimentelor cristalizate monoclinic energia potențială totală a sistemului scade, deși și în această situație parametrii reticulari obțin valori pozitive odată cu creșterea conținutului de PbCrO_4 în cristalul mixt. Aparenta contradicție se explică prin faptul că, pe cînd la galbenul de crom rombic se deformează rețeaua cristalină rombică a sulfatului de plumb odată cu creșterea conținutului de PbCrO_4 de la compoziția $\text{PbCrO}_4 \cdot 3\text{PbSO}_4$ la aproximativ compoziția $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, la galbenul de crom monoclinic se produce o micșorare a deformației rețelei cristaline monoclinice a cromatului de plumb, prin scăderea în rețeaua lui cristalină a conținutului de PbSO_4 , de la aproximativ compoziția $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ la compoziția $17\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ (și mai departe pînă la valoarea PbCrO_4 pur, de culoare roșietică închisă, cu 23,53 % Cr_2O_3 , corespunzătoare unei energii potențiale minime a rețelei cristaline). Astfel încît, rolul sulfatului de plumb (alb) în rețeaua cristalină mixtă nu este deci a unui simplu diluant ci el are rolul de a stabili rețeaua cristalină a cromatului de plumb în sistemul rombic la pigmentii respectivi, iar în rețeaua monoclinică el contribuie la deschiderea nuanței cromatului de plumb, atît prin aportul său acromatic cît și prin micșorarea gradului de organizare a rețelei cristaline a cromatului.

În ceea ce privește posibilitățile oferite de teoria cîmpului liganzilor în interpretarea fenomenelor de culoare date de elementele tranzitionale, este posibil ca nuanțele galben — auriu care se obțin la creșteri mari ale conținutului în PbCrO_4 (mai deschise decît nuanța roșietică specifică cromatului de plumb pur) să se datoreze deplasării absorbției energiei luminoase spre domeniul lungimilor de undă mai mari, în urma creșterii distanței ion-ligand R din relația (3), care apare la numitorul expresiei la puterea a cincea (spre deosebire de influența factorului q de la numărător, la puterea întâi, care ține seama de mărimea dipolului indus prin polarizare). În acest mod, valoarea diferenței de energie Δ dintre cele două grupe de orbitale din cîmp tetraedric scade (în mod asemănător cu scăderea observată la creșterea temperaturii [5]).

În afara rolului structurii cristaline în producerea fenomenelor de culoare, la o determinare cantitativă a valorilor la care apar modificări de nuanță vor trebui luate în considerație și efectele ce se datoresc caracteristicilor dimensionale ale particulelor de pigmenti.

BIBLIOGRAFIE

1. *Sagel, K.*, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse Anleitungen für die chemische Laboratorium praxis, Band VIII, Springer Verlag, Berlin, 1958, pag. 50.
2. *Wells, A. F.*, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, At the Clarendon Press, 1962, pag. 435 și 442.
3. *Kittel, H.*, Pigmente-Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, Stuttgart, 1960, pag. 284 — 286.
4. *Moșoc, C.*, Fizica solidului. Ed. Did. și ped., Buc., 1968, pag. 41 — 45, 180 — 193.
5. *Ballă, P., Ballă, E.* Introducere în chimia fizică a stării vitroase. Ed. Academiei R.S.R., București, 1971, pag. 173 — 187.
6. *Solacolu, S.*, Chimia fizică a silicaților tehnici. Ed. Tehnică, Buc., 1968, pag. 83 și 238.
7. *Mirkin, L. I.*, Spravocnik po roentgenostrukturalnomu analizu polikristallov. Izd. fiz. — mat. lit., Moskva, 1961.
8. *Grimm, H. G.*, Osterr. P. 135676
9. *Ulmans*, Encyklopadie der technischen Chemie, vol. 13, 1962.
10. *Payne, H. F.*, Organic Coating Technology vol. II — Pigments and Pigment et Coatings. John Wiley — Sons Inc. New-York — London, 1963.

Contributions à l'étude de l'effet des déformations des réseaux cristallins des mélanges isomorphes sur la nuance du jaune de chrome.

On apporte des interprétations théoriques sur la corrélation structure — couleur en utilisant les résultats expérimentaux obtenus par la méthode roentgenographique, appliquée au jaune de chrome.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ziegler, A., Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Aufstellungen für die chemische Laboratorium, pariser, Band VII, Springer Verlag, Berlin, 1958, pag. 305.
2. Wells, A. V., Structural Inorganic Chemistry, Oxford, At the Clarendon Press, 1962, pag. 435 et 442.
3. Kuhn, M., Polymerische Halbleitung, Eigenschaften, Anwendung, Stuttgart, 1960, pag. 281-286.
4. Meissner, C., Physik der Halbleiter, 2. Aufl., 1966, pag. 41-43, 180-187.
5. Balle, A., Halbleiter in China, in: Halbleiter, Ed. Academic Press, 1967, pag. 173-187.
6. Solov'ev, S., Chimie des matériaux, 1967, pag. 83 et 88.
7. Mikhlin, A., Synthèse de polymères conducteurs, 1967, pag. 181-187.
8. Gerasimov, W. G., Gidra, 1967, pag. 135-137.
9. L'impact des découvertes de la physique sur la chimie, 1967, pag. 135-137.
10. Pavesi, L., Organic Chemistry, 1967, pag. 135-137.
11. John Wiley - Sons Inc., New York - London, 1967.

Contributions à l'étude de l'effet des propriétés des électrolytes sur la conductivité des polymères cristallins.

On apporte des interprétations théoriques et la corrélation structure - conductivité en utilisant les résultats expérimentaux obtenus par la méthode spectroscopique appliquée au jaune de chrysine.

C.Z. : 678—13(017.3)

PROGRAM DE CALCUL PENTRU COPOLIMERIZAREA AZEOTROPA*

MARGARETA TOMESCU, K. PUSZTAI

Lucrarea elaborează modelul matematic al comportării azeotrope în copolimerizarea multicomponentă a unui sistem de monomeri în termenii schemei Q-e.

Programul scris în FORTRAN prezintă avantajul accesibilității chiar pentru sistemele care conțin monomeri incapabili să homopolimerizeze.

Copolimerizarea azeotropă constituie una din direcțiile de sinteză a copolimerilor omogeni chimic. Datorită dependenței proprietăților tehnice ale copolimerilor de uniformitatea compoziției chimice, copolimerizarea azeotropă prezintă un interes deosebit pentru practica industrială.

Detectarea compoziției azeotrope multicomponente prin integrarea ecuațiilor diferențiale de compoziție pentru un număr foarte mare de substraturi inițiale reprezintă o metodă laborioasă. Metoda a fost aplicată de Wittmer și colaboratorii [1] și de O'Driscoll [2], care folosesc în calcule ecuațiile diferențiale ale lui Walling-Briggs [3] și respectiv ecuațiile simplificate de compoziție [4 — 5].

Compoziția azeotropă poate fi calculată cu ajutorul criteriilor de azeotropie [6 — 8] care sînt exprimate în termenii constantelor de copolimerizare binară.

Această notă prezintă un program de calcul pentru compoziția azeotropă a copolimerilor multicompenți bazat pe criteriul de azeotropie exprimat în termenii de reactivitate a schemei Q-e [9], care ține seama de conjugarea și polaritatea monomerilor.

Avînd în vedere faptul că parametrii individuali Q și e sînt tabelati pentru majoritatea monomerilor, folosirea noului program de calcul este avantajoasă pentru sistemele de monomeri în care nu se cunosc constantele de copolimerizare binară.

Programul evită dificultățile legate de prezența în sistem a monomerilor cu viteze mici a reacției de autopropagare care introduc nedeterminări în ecuațiile de compoziție, atunci cînd acestea sînt exprimate în termenii constantelor de copolimerizare binară.

Folosirea programului pentru calculul compoziției azeotrope a copolimerilor multicompenți este limitată la monomerii care nu prezintă împiedicare sterică, factor pe care schema Q-e nu-l ia în considerare.

* Manuscris predat redacției la data de 27 august 1976

Relații de calcul

Se consideră ecuațiile deduse de Fordyce, Chapin și Ham [16] pentru copolimerizarea sistemelor n componente. Ținând seama de condițiile copolimerizării azeotrope: $m_i = M_i$, $i = 1, 2, \dots, n$ se pot scrie ecuațiile care descriu compoziția amestecului de monomeri la care se formează copolimerul azeotrop:

$$M_1[Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_2 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_2}] + M_2[Q_1 Q_2 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_2} - Q_2^2 \exp^{-\epsilon_2^2}] + \dots$$

$$\dots + M_n[Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_2 Q_n \exp^{-\epsilon_2 \epsilon_n}] = 0 \quad (1)$$

$$M_1[Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_3 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_3}] + M_2[Q_1 Q_2 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_2} - Q_2 Q_3 \exp^{-\epsilon_2 \epsilon_3}] + \dots$$

$$\dots + M_n[Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_3 Q_n \exp^{-\epsilon_3 \epsilon_n}] = 0$$

$$M_1[Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n}] + M_2[Q_1 Q_2 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_2} - Q_2 Q_n \exp^{-\epsilon_2 \epsilon_n}] + \dots$$

$$\dots + M_n[Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_n^2 \exp^{-\epsilon_n^2}] = 0$$

$$M_1 + M_2 + \dots + M_n = 1$$

S-a notat cu M compoziția în fracții molare a amestecului de monomeri la care se formează azeotropul. Sistemul de ecuații (1) poate fi scris sub formă matriceală:

$$MQ = B \quad (2)$$

unde:

$$M = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_n \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$Q = \begin{pmatrix} Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_2 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_2} & \dots & Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_2 Q_n \exp^{-\epsilon_2 \epsilon_n} \\ Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_3 \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_3} & \dots & Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_3 Q_n \exp^{-\epsilon_3 \epsilon_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ Q_1^2 \exp^{-\epsilon_1^2} - Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} & \dots & Q_1 Q_n \exp^{-\epsilon_1 \epsilon_n} - Q_n^2 \exp^{-\epsilon_n^2} \end{pmatrix}$$

Se observă că matricea Q poate fi înlocuită cu suma matricelor $Q' + C$ unde $Q' = 0$. Se obține :

$$C = \begin{pmatrix} Q_1 Q_2 \exp^{-e_1 e_2} & Q_2^2 \exp^{-e_2^2} & \dots & Q_2 Q_n \exp^{-e_2 e_n} \\ Q_1 Q_3 \exp^{-e_1 e_3} & Q_2 Q_3 \exp^{-e_2 e_3} & \dots & Q_3 Q_n \exp^{-e_3 e_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Q_1 Q_n \exp^{-e_1 e_n} & Q_2 Q_n \exp^{-e_2 e_n} & \dots & Q_n^2 \exp^{-e_n^2} \\ -1 & -1 & \dots & -1 \end{pmatrix}$$

Sistemul de calcul se reduce la sistemul matriceal :

$$MC = B \quad (3)$$

Un element oarecare din matricea C cu excepția ultimei linii în care toate elementele sînt -1 este definit de relația :

$$C_{ij} = Q_j Q_{i+1} \exp^{-e_j e_{i+1}} \quad \begin{matrix} j = 1 \div n \\ i = 1 \div (j_{max} - 1) \end{matrix} \quad (4)$$

Pentru rezolvarea ecuației matriceale (3) se aplică metoda eliminării triunghiulare a lui Gauss. Au sens fizic valorile $M_1 \dots M_n$ diferite de zero și pozitive.

Descrierea programului

S-a elaborat un program scris în FORTRAN IV care calculează din setul de date inițiale e și Q , valorile compoziției molare azeotrope a copolimerului, $M_1 \dots M_{10}$. Numărul maxim de componente în sistemul de copolimerizare a fost limitat la 10 pe considerente de ordin practic.

Programul se compune din subprogramele de transformare și soluționare : subrutina CMOD de modificare a ecuației (1) într-un sistem de ecuații mai simplu cu calcularea coeficienților C_{ij} din matricea C ; subrutina TRF de transformare a matricei sistemului (3) în matrice redusă; subrutina SOL pentru calcularea soluțiilor sistemului de ecuații lineare.

Pe imprimantă se tipăresc doar soluțiile sistemului $M_1 \dots M_{10}$.

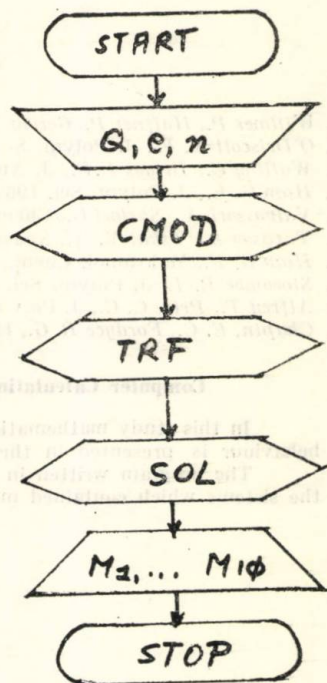


Fig. 1. Organigrama programului de rezolvare a sistemului de ecuații (1)

Deoarece subrutinele TRF și SOL sînt înregistrate în bibliotecile de programe, prezentăm în continuare doar subrutina CMOD.

Subrutina CMOD

```

1  F(A, B, C, D) = A*B*EXP(-C*D)
   DIMENSION Q(10), A(10), C(10, 10), D(10), XM(10)
   READ (1,1) N1(Q(I), I = 1, N), (A(I), I = 1, N).
   FORMAT (I 2 / (10F8.2))
   D(N) = 1
   N1 = N - 1
   DO 2 I = 1, N1
2  D(I) = 0
   DO 3 I = 1, N1
   DO 3 J = 1, N
3  C(IJ) = -F(Q(J), Q(I + 1), A(J), A(I + 1))
   DO 4 J = 1, N
4  C(NJ) = 1
   CALL TRF (C, D, N)
   CALL SOL (C, D, XM, N)
   STOP
   END

```

Catedra de chimie fizică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Wittmer P., Haffner P., Gerens H., Makromol. Chem. 104, 1967, p. 101.
2. O'Driscoll K. F., J. Polym. Sci. C 25, 1968, p. 47.
3. Walling C., Briggs E. R., J. Am. Chem. Soc. 67, 1945, p. 1774.
4. Ham G. E., J. Polym. Sci. 1964, p. 169.
5. Valvassori A., Sartori G., Chem. Ind. (Milano) 44, 1962, p. 109.
6. Tarasov A., Tskai V. A., Spasskii S. S., Visokomol Soed. 2, 1961, p. 1601.
7. Ham G. E., Makromol. Chem., 1, 1967, p. 93.
8. Stocombe R. I., J. Polym. Sci. 26, 1957, p. 9.
9. Alfrey T., Price C. C., J. Polym. Sci. 2, 1947, p. 101.
10. Chapin, E. C., Fordyce R. G., Ham G. E., J. Am. Chem. Soc. 70, 1948, p. 538.

Computer Calculations Concerning Azeotropic Copolymerization

In this study mathematic model of azeotropic multicomponent copolymerization behaviour is presented in the Q-e terms.

The program written in FORTRAN has the advantage of accesibility even for the sistems which contained monomers incapable of self propagation.

C.Z.: 546.74+546.47:47.398

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE NICHELULUI ȘI ZINCULUI, CONȚINÎND HIDRAZINA CA LIGAND*

MARIA BREZEANU, MELANIA GUȚUL.

Sînt prezentate rezultatele obținute în studiul și caracterizarea unor combinații complexe polinucleare care conțin nichel și zinc iar ca ligand hidrazina, care corespund armătoarelor formule generale: $Ni_n Zn(N_2H_4)_m Cl_m$ și $NiZn_n (N_2H_4)_m Cl_m$ unde $n = 4, 3, 2, 1$ și $m = 10, 8, 6, 4$. Pe baza datelor spectrale i.r. s-a stabilit că în toate aceste combinații hidrazina funcționează ca ligand în punte.

Studiul combinațiilor complexe conținînd hidrazina ca ligand reprezintă un domeniu interesant de cercetare justificat atît de o serie de implicații teoretice, dar, mai ales practice, datorită unei varietăți mari de aplicații, dintre care pot fi menționate: prepararea unor metale de înaltă puritate, acoperiri de metale, mase plastice, sticlă, cu metale etc.

Studiul interacției hidrazinei cu ioni metalelor tranziționale face obiectul a numeroase publicații, primele combinații complexe de acest tip fiind sintetizate în 1905. Majoritatea studiilor s-au efectuat asupra combinațiilor complexe cu hidrazina în stare solidă, deoarece în soluție fie că aceste combinații sînt insolubile, fie că hidrolizează parțial sau total, faptele constituie un impediment în extinderea studiului lor în soluție. Chiar studiul în stare solidă este dificil deoarece unele combinații sînt relativ instabile în condiții normale. De ex. combinațiile complexe ale metalelor tranziționale în stare de oxidare superioară sînt foarte instabile, astfel încît toate încercările de a obține combinații complexe ale cobaltului trivalent au rămas fără rezultat.

În cadrul unei teme mai generale, privind sinteza și caracterizarea unor combinații complexe heteronucleare, conținînd hidrazina ca ligand, în lucrarea de față sînt prezentate rezultatele obținute în studiul sistemului $NiCl_2 - ZnCl_2 - N_2H_4$, pentru care au fost obținute combinațiile: $Ni_n Zn(N_2H_4)_m Cl_m$ și $NiZn_n (N_2H_4)_m Cl_m$ unde $n = 4, 3, 2, 1$ și $m = 10, 8, 6, 4$. Aceste combinații au fost caracterizate prin analiză chimică elementară și spectre i.r. Sînt în curs de publicare date referitoare la analiza termică, analiza de rază X și spectre electronice ale acestor combinații complexe.

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe de tip $Ni_n Zn(N_2H_4)_m Cl_m$ și $NiZn_n (N_2H_4)_m Cl_m$ unde $n = 4, 3, 2, 1$ și $m = 10, 8, 6, 4$ au fost obținute prin tratarea unor soluții apoase de clorură de nichel și clorură de zinc, în care componentele

* Manuscris predat redacției la data de 27 februarie 1977

au fost luate în rapoartele dorite, cu o soluție apoasă de hidrazină 40 %, sub agitare continuă, până la $\text{pH} = 10$. În aceste condiții se separă substanțe de culoare gri-bleu, care se filtrează imediat.

Combi-națiile complexe obținute sînt insolubile în solvenți organici obișnuiți ca: alcool etilic, cloroform, dimetil-formamidă și solubile în amoniac concentrat și hidrazină anhidră, ca de altfel majoritatea combinațiilor complexe homonucleare care conțin hidrazina ca ligand. În hidrazina anhidră combinația $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ este solubilă cu formarea ionului $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ [1]. Solubilitatea mică în apă și solvenți organici poate fi considerată ca indicînd o structură de polimer pentru combinațiile respective. Un argument decisiv în favoarea acestei afirmații ar putea fi adus prin determinarea masei moleculare a combinațiilor studiate, dar solubilitatea lor redusă ca și descompunerea termică sub temperatura de topire fac imposibilă o astfel de determinare. Frecvența vibrației de valență $\nu(\text{N}-\text{N})$ care apare la 980 cm^{-1} în spectrele de vibrație ale acestor combinații indică comportarea hidrazinei ca un ligand bidentat, în punte, între doi atomi metalici central

Combi-națiile complexe obținute sînt stabile în aer. Înregistrarea spectrelor i.r. imediat după obținere, ca și după un interval de șase luni nu indică nici o modificare.

În scopul de a obține o serie de date referitoare la funcția hidrazinei în aceste combinații (ligand mono- sau bidentat) au fost înregistrate spectrele i.r., ale combinațiilor $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, $\text{NiZn}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_4$, $\text{Ni}_4\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ în domeniul $400 - 3600\text{ cm}^{-1}$.

În tabelul 1 sînt prezentate benzile de absorbție care apar în spectrele de vibrație ale acestor combinații, ale combinațiilor $\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ și $\text{Cd}(\text{N}_2\text{D}_4)_2\text{Cl}_2$ [2] ca și acelea ale hidrazinei libere [3], în scopul atribuirii benzilor combinațiilor studiate. Rezultatele obținute sînt în general în bună concordanță cu datele din literatură, în limita erorilor experimentale.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 1 în corelare cu date din literatură se pot face următoarele atribuiri.

Pentru toate combinațiile studiate cele trei benzi observate în domeniul 3000 cm^{-1} , se datorează vibrațiilor de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$; aceste benzi apar la frecvențe cu cca $30 - 40\text{ cm}^{-1}$ mai joase decît cele corespunzătoare hidrazinei în stare gazoasă. Scăderea frecvențelor este de același ordin de mărime cu cea observată în cazul aminelor complexe. Această slăbire a legăturii $\text{N}-\text{H}$ poate fi ușor explicată ca rezultat al deplasării norului electronic de la atomul de azot, datorită coordinării lui.

Benzile observate în jur de 1600 cm^{-1} pot fi atribuite cu siguranță, vibrației de deformare a grupe $\text{NH}_2\delta(\text{NH}_2)$.

În scopul atribuirii vibrațiilor wagging ($\delta\text{NH}_2\text{ w}$) și twisting ($\delta\text{NH}_2\text{ t}$) (ambele vibrații de deformare în afara planului grupe NH_2), care sînt de așteptat să apară în domeniul $1350 - 900\text{ cm}^{-1}$ este indicat să se discute în primul rînd spectrul $\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ în comparație cu spectrul $\text{Cd}(\text{N}_2\text{D}_4)_2\text{Cl}_2$ și apoi să se extindă atribuiri astfel obținute complexilor studiați.

În domeniul cuprins între 1345 cm^{-1} și 980 cm^{-1} sînt observate patru benzi de absorbție la cca 1345 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 980 cm^{-1} . Prin deuterare primele trei benzi sînt deplasate considerabil spre frecvențe

N_2H_4 Gaz [3]	$\text{ZnL}_2^* \text{Cl}_2$	$\text{NiZn}_4\text{L}_{10}\text{Cl}_{10}$	$\text{NiZnL}_4\text{Cl}_4$	$\text{Ni}_4\text{ZnL}_{10}\text{Cl}_{10}$	NiL_2Cl_2	CdL_2Cl_2 [2]	$\text{Cd}(\text{N}_2\text{D}_4)_2\text{Cl}_2$ [2]	$\nu\text{H}/\nu\text{D}$	Stribuiri
3 350	3 290i	3 292i	3 295i	3 295i	3 290	3 294i	2 467i	1.34	$\nu(\text{N}-\text{H})$
3 325	3 233m	3 235m	3 235m	3 235m	3 233m	3 235m	2 380m	1.36	$\nu(\text{N}-\text{H})$
3 280	3 150s	3 155s	3 175s	3 155s	3 175s	3 151s	2 323s	1.35	$\nu(\text{N}-\text{H})$
1 628	1 612i	1610i	1 610i	1 605i	1 608i	1 609i	1 183i	1.36	$\delta(\text{HNH})$
1 587	1 578i	1 577i	1 575i	1 575i	1 580i	1 583i	1 165i	1.36	$\delta-(\text{HNH})$
1 493									
1 275									$\gamma(\text{NH}_2)\text{r}$
1 098									$\gamma(\text{NH}_2)\text{r}$
966	1 345s	1 345s	1 345s	1 345s	1 345s	1 352s	1 050s	1.29	$\delta(\text{HNH})\text{w}$
933	1 315s	1 315	1 315s	1 315s	1 315s	1 297s	1 013m	1.28	$\delta(\text{HNH})\text{w}$
780									$\delta(\text{HNH})\text{w}$
	1 177i	1 180i	1 180i	1 175i	1 178i	1 150i	851i	1.35	$\delta(\text{HNH})\text{t}$
	980m	980m	980m	980m	985m	963m	957m	1.01	$\nu(\text{N}-\text{N})$
							925s		
							887f.s		
							820m		
	625m	627m	648m	650m	650m	593m	451m	1.31	$\gamma(\text{NH}_2)\text{r asim.}$
	578i	585i	593i	613i	615i	517i	400i	1.27	$\gamma(\text{NH}_2)\text{rsim}$
	400m	402m	407m	410m	415	338m	306m	1,10	$\nu(\text{M}-\text{N})$

* L = hidrazina; i = intensă, m = intensitate medie; s = slabă.

mai mici în timp ce a patra bandă rămâne practic neafectată. Acest fapt stabilește fără îndoială frecvența de legătură $\nu(\text{N}-\text{N})$ la 963 cm^{-1} .

Atribuirea celorlalte trei benzi este o problemă destul de dificilă. În aminele alifatice [4, 5] vibrațiile wagging apar la cca 900 cm^{-1} ca benzi foarte intense. În plus, acest tip de vibrație este puternic anarmonic, de aceea apare deplasat prin substituție izotopică, cu un raport ($\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$) de cca 1,26 — 1,28. În complexii metalici, în care perechile de electroni neparticipanți ale atomului de azot, sînt angajate în legătură cu atomul metalic, este de așteptat că vibrațiile wagging să fie deplasate spre frecvențe mai înalte. Pe de altă parte se știe că vibrațiile twisting, $\delta\text{NH}_2\ t$, sînt în general mai slabe și deci ar trebui să apară la frecvențe mai înalte decît vibrațiile wagging $\delta\text{NH}_2\ w$. Este clar deci că nici una din cele trei benzi menționate mai sus nu pot fi cu siguranță atribuite. De exemplu, dacă benzile slabe de la 1352 și 1297 cm^{-1} vor fi considerate ca vibrații wagging $\delta\text{NH}_2\ w$, este dificil de considerat banda de la 1150 cm^{-1} ca o vibrație twisting $\delta\text{NH}_2\ t$, datorită faptului că este o bandă intensă. Pe de altă parte dacă se consideră banda de la 1150 cm^{-1} ca o vibrație wagging, atunci este greu să se atribuie celelalte două benzi datorate vibrației twisting, ținînd cont de deplasarea izotopică observată.

Cu toate acestea, prima atribuire este de preferat datorită faptului că deplasarea izotopică este de importanță considerabilă mai mare decît intensitatea benzii. În concluzie, banda intensă, care apare la 1180 cm^{-1} în combinațiile studiate este atribuită unei vibrații twisting, iar cele două benzi slabe de la 1345 cm^{-1} și 1315 cm^{-1} vibrațiilor wagging.

De remarcă faptul că banda de la 1180 cm^{-1} prezintă un umăr, a cărui intensitate scade în seria $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}_4\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{NiZn}(\text{N}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_4$, $\text{NiZn}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{10}\text{Cl}_{10}$ pentru ca să dispară în spectrul combinației $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$. Acest lucru este foarte probabil datorat unei impurități.

Determinarea structurii moleculare a combinației $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ [10] arată că hidrazina coordnată ca ligand în punte aparține cel mai probabil simetriei C_2 . Pentru o astfel de configurație sînt de așteptat 4 vibrații de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$ și două vibrații twisting $\delta\text{NH}_2\ t$ active în i.r. Din spectrul combinațiilor studiate se observă că o bandă de absorbție datorată vibrației de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$ și o bandă datorată vibrației twisting $\delta\text{NH}_2\ t$ nu apar. Nici o explicație satisfăcătoare nu poate fi dată pentru această absență.

Banda de absorbție de importanță deosebită este cea de la 980 cm^{-1} atribuită vibrației de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$. Se știe [5] că N_2H_4 în stare solidă prezintă frecvența de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$ la 885 cm^{-1} , iar în cationul $^+\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_3^+$ la 1024 cm^{-1} . Frecvența de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$ reflectă diminuarea sau creșterea repulsiei între perechile de electroni singulari de la cei doi atomi de azot ai hidrazinei. Creșterea $\nu(\text{N}-\text{H})$ indică interacția, fie prin conjugare, fie prin efectul cîmpului a uneia sau ambelor perechi de electroni singulari cu restul moleculei. De aceea se atribuie [6] modul de coordonare a hidrazinei pe baza $\nu(\text{N}-\text{H})$ astfel: $931-936\text{ cm}^{-1}$ pentru hidrazina ca ligand monodentat și $958-980\text{ cm}^{-1}$ pentru hidrazină ca ligand bidentat. În complexul $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, frecvența de legătură $\nu(\text{N}-\text{H})$ a fost identificată utilizînd substituția izotopică la 970 cm^{-1} [2]. Deci în combinațiile studiate hidrazina este un ligand bidentat, în punte între doi atomi metalici.

Între 500–700 cm^{-1} toate combinațiile examinate prezintă două benzi de absorbție; cea cuprinsă între 625–950 cm^{-1} a fost contribuită vibrației rocking asimetrice (vibrație de legănare în plan) a grupei NH_2 $\gamma_{\text{NH}_2, r \text{ asim}}$, iar cea cuprinsă între 578–615 cm^{-1} vibrației rocking simetrice a grupei NH_2 $\gamma_{\text{NH}_2, r \text{ sim}}$. Aceste atribuiri sînt făcute pe baza următoarelor considerații: în hidrazina liberă vibrația twisting a grupei NH_2 $\gamma_{\text{NH}_2, t}$ a fost observată la 376,7 cm^{-1} [7]. În combinațiile cu hidrazina, vibrația twisting $\delta_{\text{NH}_2, t}$ trece într-o vibrație rocking asimetrică $\gamma_{\text{NH}_2, r \text{ asim}}$, și prin urmare frecvența va crește. De asemenea este de așteptat ca frecvența rocking asim $\gamma_{\text{NH}_2, r \text{ asim}}$ să fie mai mare decît cea a vibrației rocking simetrice $\gamma_{\text{NH}_2, r \text{ sim}}$, datorită barierii de potențial care împiedică rotația grupei NH_2 în jurul legăturii N–N.

Pe baza rezultatelor studiului efectuat [8;9] asupra aminelor complexe benzile din domeniul 400 – 415 cm^{-1} au fost atribuite vibrației de legătură $\nu_{\text{M-N}}$.

Din cele de mai sus reiese că în spectrele combinațiilor complexe studiate au fost identificate majoritatea benzilor de absorbție atribuite modurilor de vibrație ale hidrazinei ca ligand în punte.

Parte experimentală

Sinteza combinațiilor: la soluțiile obținute prin dizolvarea a 2,9 g; 2,19 g; 1,14 g; 0,73 g; 0,73 g; 0,73 g; 0,73 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în minimum de apă s-au adăugat 0,25g; 0,25; 0,25 g; 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,0 g ZnO dizolvat în minimum de acid clorhidric diluat la rece, sub agitare continuă s-a adăugat hidrazină 40% pînă la $\text{pH} = 10$. Din soluție se separă imediat o substanță gri-bleu, care se filtrează și se spală cu apă, alcool etilic, eter etilic.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele analizei elementare a combinațiilor obținute.

Tabelul 2

Combinatia :		Ni %		Zn %		Cl %		N %	
		calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
1.	$\text{Ni}_4\text{ZnL}_{10}\text{Cl}_{10}$	24.09	24.20	6.71	6.60	36.48	36.35	28.73	28.50
2.	$\text{Ni}_3\text{ZnL}_8\text{Cl}_8$	22.55	22.40	8.37	8.49	36.31	36.15	28.68	28.97
3.	$\text{Ni}_2\text{ZnL}_6\text{Cl}_6$	19.98	19.70	11.13	11.31	35.20	36.05	28.60	28.47
4.	$\text{NiZnL}_3\text{Cl}_4$	14.90	14.78	16.60	16.75	35.99	35.88	28.44	28.55
5.	$\text{NiZn}_2\text{L}_6\text{Cl}_6$	9.94	9.63	22.15	22.04	36.04	35.89	28.47	28.26
6.	$\text{NiZn}_3\text{L}_8\text{Cl}_8$	7.38	7.49	24.67	24.39	35.70	35.53	28.20	28.41
7.	$\text{NiZn}_4\text{L}_{10}\text{Cl}_{10}$	5.90	6.31	26.30	23.00	35.61	35.05	28.15	28.52

*L = hidrazina.

Nichelul și zincul au fost determinate gravimetric ca $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ și ZnNH_4PO_4 [11]. Determinarea hidrazinei a fost efectuată prin titrare cu o soluție 0,025 m de iodat de potasiu și soluție de acid clorhidric concentrat [12]. Clorul a fost determinat gravimetric ca clorură de argin

după îndepărtarea hidrazinei cu acid azotic [13] știind că hidrazina, reduce cu ușurință sărurile de argint.

2. Spectrele i.r. au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss U.R.20 în domeniul $400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ folosind pastilări cu bromură de potasiu. S-au folosit prisma KBr ($400 - 700 \text{ cm}^{-1}$), NaCl ($700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) și LiF ($1800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) Numerele de undă raportate sînt cu o precizie de 5 cm^{-1} .

Catedra de chimie și tehnologie anorganică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. D. Nicholls, M. Rowley, R. Swindells, J. Chem. Soc. A 1966, 7, 950.
2. L. Sacconi, A. Sabatini, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 1389
3. R. G. Snyder, J. C. Decius, Spectrochim Acta 1959, 13, 280
4. A. P. Gray, R. C. Lord, J. Chem. Phys. 1957, 26, 690
5. A. Sabatini, S. Calitano, Spectrochim Acta 1960, 16, 677
6. D. Nichols, C. Swindells, J. Inorg. Nucl. Chem 1968, 30, 2211.
7. S. G. Pennen, G. B. N. Sutherland, J. Chem. Phys 1934, 2, 492.
8. G. M. Barow, R. H. Krueger, F. Basolo, J. Inorg. Nucl. Chem 1956, 2, 340.
9. E. P. Benlin, I. Ndkagdwel, S. Mizushims, J. J. Lave, J. W. Qudgliano, J. Amer. Chem., Soc. 1958, 80, 525.
10. A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi, Acta cryst, 1963, 16, 498.
11. C. Macarovici, Chimie analitică cantitativă, gravimetrie 1959, p. 154, 151.
12. A. Vogel, A Text — book of Quantitative Inorganic Analysis 1948, 447.
13. C. Macarovici, Chimie analitică cantitativă, gravimetrie, 1959, p. 170.

Polynuclear Complex Compounds of Nickel and Zinc with Hydrazine as Ligand.

A series of heteropolynuclear complex compounds of nickel and zinc with hydrazine as a bidentate bridging ligand have been obtained, belonging to the following general types: $\text{Ni}_n \text{Zn} (\text{N}_2\text{H}_4)_m \text{Cl}_m$ și $\text{NiZn}_n (\text{N}_2\text{H}_4)_m \text{Cl}_m$ where: $n = 4, 3, 2, 1$ și $m = 10, 8, 6, 4$.

The compounds obtained were characterized by elemental chemical analysis and vibrational spectra.

C.Z. : 547.65

COMBINAȚII COMPLEXE ALE NAFTILAMINELOR CU SULFAȚI AI UNOR METALE BIVALENTE DE TRANZIȚIE*

EVA BUTUCEANU

Sînt prezentate combinații complexe ale α - și β - naftilaminei cu sulfați ai ionilor : Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și azotatul de Hg.

În timp ce pentru α -Na s-au obținut combinații complexe doar cu CuSO_4 și $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, β -naftilamina reacționează cu toate sărurile utilizate.

Raportul de combinare în toate combinațiile obținute este 1 : 2.

Din determinarea conductivităților molare și a spectrelor în I.R. se fac aprecieri asupra stabilității relative a combinațiilor complexe ale β -naftilaminei. Funcție de natura cationului ordinea de stabilitate este : $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

În literatură nu au fost descrise combinații complexe ale naftilaminelor cu sulfații sau azotații metalelor de tranziție, în schimb sînt cunoscute combinații complexe ale halogenurilor cu aceste amine.

Toate aceste combinații sînt prezentate ca avînd raportul de combinare 1 : 2 (1 — 10); cu excepția combinației, obținută de P.Coakley (5) dintre α -naftilamină și CdCl_2 în care se menționează raportul de combinare de 1 : 1.

Partea experimentală

Sărurile utilizate de noi ca agenți de complexare au fost sulfații de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) și azotatul de Hg(II).

Soluțiile celor doi izomeri ai naftilaminilor au fost preparate fie prin dizolvarea lor în soluții apă-etanol 1 : 4, fie în soluții apă etanol 3 : 1 în prezență de acid clorhidric.

Comportarea celor doi izomeri este foarte diferită în reacțiile de complexare cu sulfații utilizați. În timp ce în reacțiile acestor doi izomeri cu cloruri de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II), I. S. Moslenikova (9) obține aceleași combinații complexe pentru ambii izomeri, chiar dacă cele cu α -Na se formează mai greu, noi nu am reușit să obținem pentru α -Na decît două combinații complexe, în timp ce β -Na formează 8 combinații complexe.

* Manuscris predat redacției la data de 1 iulie 1976

Astfel α -Na în soluții alcoolice neutre nu reacționează cu nici unul din sulfatii utilizați. În soluții acidulate am obținut combinații complexe numai cu sulfatul de Cu(II) și azotatul de Hg(II), combinații corespunzătoare raportului de combinare 1:2. S-a obținut de asemenea un precipitat în urma reacției cu sulfatul de Fe(II) dar produsul obținut nu a putut fi analizat prin metodele folosite (1') din cauza totalei lui insolubilități.

Pentru combinațiile noi analizate se obțin următoarele rezultate.

Tabela 1

Combinația	Metal %		N %		Culoarea combinației
	calc.	găsit	calc.	găsit	
$\text{CuSO}_4(\alpha - \text{Na})_2$	14,57	14,30	6,28	6,14	negru-brun
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\alpha - \text{Na})_2$	32,78	32,68	4,75	4,65	brun-roșcat

În absența acidului clorhidric, β -Naftilamina formează combinații complexe doar cu sulfatii de Zn(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II). Aceste combinații se formează instantaneu și sînt insolubile în apă și solvenți organici obișnuiți. În soluții clorhidrice β -naftilamina reacționează cu toate sărurile utilizate, combinațiile obținute corespunzînd raportului de combinație 1:2.

Analiza chimică a acestor combinații dă următoarele rezultate:

Tabela 2

Combinația	Metal %		N %		Culoarea combinației
	calc.	găsit	calc.	găsit	
$\text{MnSP}_4(\beta - \text{Na})_2$	12,70	12,58	6,40	6,30	roz-bej
$\text{FeSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	12,78	12,70	6,33	6,35	galben-bej
$\text{CoSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	13,13	13,25	6,31	6,33	roz
$\text{NiSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	13,32	13,10	6,31	6,42	roz-gălbui
$\text{CuSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	14,57	14,60	6,28	6,35	brun-roșcat
$\text{ZnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	14,54	14,30	6,25	6,22	alb
$\text{CsSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	22,67	22,58	5,64	5,12	alb
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\beta - \text{Na})_2$	32,78	32,72	4,75	4,75	bej

Aceste noi combinații au fost utilizate de noi (12) pentru analiza conductometrică a β -naftilaminei.

Combinațiile complexe au fost caracterizate prin măsurători de conductivitate, puncte de topire și spectre în IR.

Deoarece se consideră că o conductivitate molară în alcool absolut mai mică de $5\Omega^{-1}$ este o dovadă că aceste combinații nu sînt electroliti (892), din datele de conductivitate obținute pentru complecșii naftilaminelor, cît și datorită faptului că au puncte de topire ridicate, putem considera că toți acești complecși sînt neionici. De asemenea se constată că stabilitatea în soluție pentru complecșii β -naftilaminei cu Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Hg(II) este mult mai mare decît a celor cu ionii de Mn(II), Fe(II), Co(II) și Ni(II)...

Conductivități molare și puncte de topire a complexelor naftilaminelor

Tabela 3

Combinatia	$\Lambda_M \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$			Puncte de topire °C	Obs.
	apă	etanol	acetona		
$\text{CuSO}_4(\alpha - \text{Na})_2$		4,34		350	
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\alpha - \text{Na})_2$		3,40	6,25	350	
$\text{MnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	88,00	4,10		350	ușoară desc.
$\text{FeSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	80,00	4,00		350	la 180°
$\text{CoSO}_4(\beta - \text{Na})_2$				350	idem
$\text{NiSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	95,40	4,25		350	idem 200°
$\text{CuSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	6,60	4,44	2,66	350	idem 200°
$\text{ZnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	5,40	0	0	250	
$\text{CsSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	6,80	0	0	350	
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\beta - \text{Na})_2$	5,30	3,40	5,40	350	

Din spectrele în IR, prezentate în tabela 5 se pot face aprecieri despre influența naturii cationilor asupra gradului de transformare suferit de grupa aminică la interacțiunea donor-acceptor. Aceste transformări suferite de grupa aminică le-am apreciat funcție de mărimea $\nu_{\text{med}_{\text{NH}}} - \nu'_{\text{med}_{\text{NH}}}$ (13) unde $\nu_{\text{med}_{\text{NH}}}$ reprezintă media aritmetică $\nu_a + \nu_s/2$ pentru amina liberă iar $\nu_{\text{med}_{\text{NH}}}$ reprezintă aceeași valoare pentru amina complexată.

Cu cât frecvențele vibrațiilor de valență asimetrice și simetrice ale grupei aminice suferă deplasări mai mari, în urma complexării, cu atât este mai mare influența cationului asupra legăturii donor-acceptor.

Aceste mărimi le prezentăm în tabela 4.

Tabela 4

Combinatia	ν_a	ν_s	$\nu_{\text{med}_{\text{NH}}} - \nu'_{\text{med}_{\text{NH}}}$
$\text{CuSO}_4(\alpha - \text{Na})_2$	3 300	3 280	121
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\alpha - \text{Na})_2$	3 420	3 170	167
$\text{MnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 440	3 245	90
$\text{FeSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 400	3 275	95
$\text{CoSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 445	3 240	84
$\text{NiSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 450	3 230	82
$\text{CuSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 440	3 120	172
$\text{ZnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 305	3 155	202
$\text{CdSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 305	3 140	207
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\beta - \text{Na})_2$	3 315	3 217	165
$\alpha - \text{Na}$	3 475	3 390	
$\beta - \text{Na}$	3 472	3 390	(16 — 151)

Ca o caracteristică a schimbărilor care au loc în starea grupei aminice în urma coordinării se folosește valoarea $\nu_{\text{med}_{\text{NH}}} - \nu'_{\text{med}_{\text{NH}}}$. În complexii studiați ordinea de deplasare a acestei mărimi funcție de numărul de ordine al metalului, este reprezentată în fig. 1.

Se constată că cele mai mari valori corespund combinațiilor cu ionii Cd(II), Zn(II), Cu(II) și Hg(II), combinații care sînt și cele mai stabile în soluție. Dacă se corelează deplasarea mărimii $\nu_{\text{med NH}} - \nu_{\text{med NH}}$

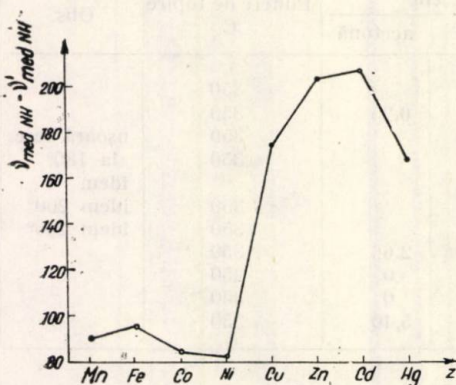


Fig. 1

cu potențialul de ionizare al metalelor, se constată o dependență numai în sensul că deplasarea este mult mai mică pentru primele patru metale care au și cele mai mici valori ale potențialelor de ionizare. Pentru Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) nu se respectă o variație paralelă cu potențialele de ionizare.

Stabilitatea mare a combinațiilor complexe ale β -Na cu sulfatii de Zn și Cd ne-a permis dozarea complexonometrică a acestei amine în prezența izomerului α pînă la un raport $\alpha/\beta = 100$ și limita de concentrație de 143 mg (1').

Referitor la modul de coordinare a grupelor SO_4 , considerăm această coordinare ca fiind de ligand bidendat punte. Argumentele acestei coordonări o constituie existența în spectru IR, în cazul tuturor complexelor preparați de noi, a benzilor atribuite acestui mod de coordinare între valorile 1260 — 1265, 1160 — 1170, 1060 — 1065 și 740 — 760 cm^{-1} ca intense și foarte intense (8). Prezența grupelor SO_4 este semnalată de asemenea de benzi între 605 — 655 cm^{-1} ca intense și foarte intense. Un alt argument care susține acest mod de coordinare este insolubilitatea acestor complecși în solvenți obișnuiți.

Spectrele în IR ale combinațiilor complexe de naftilaminelor

Tabela 5

Combinația	Frecvențe (cm^{-1}) și intensități ale maximelor de absorbție.
$\text{CuSO}_4(\alpha - \text{Na})_2$	3 300 i, 3 280 i, 1 495 m, 1 400 s, 1 315 s, 1 260 i, 1 210i, 1 170 i, 1 070 i, 1 065 i, 1 000 s, 975 i, 920 m, 840 m, 780 i, 720 m, 675 650 i
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\alpha - \text{Na})_2$	3 420 i, 3 340 s, 3 170 i, 1 775 s, 1 020 m, 960 i, 910 s, 815 s, 760 i, 710 s
$\text{MnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 440 i, 3 244 i, 1 480 s, 1 260 i, 1 220 m, 1 160 fi, 1 020 fi, 1 065 fi, 1 095 i, 948 fi, 915 i, 970 s, 820 fi, 860 fi, 715 i 770 fi, 765 s, 625 i, 615 i.
$\text{FeSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 400 i, 2 275 i, 1 330 s, 1 320 s, 1 210 i, 1 160 i, 1 060 i, 1 010 i, 9770 i, 842 s, 910 s, 765 i, 740 s, 720 i, 705 s, 625i
$\text{CoSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 445 i, 3 240 i, 1 450 s, 1 265 i, 1 200 m 1 160 fo, 1 090 fi, 1 060 fi, 1 020 i, 960 fi 910 m, 8 150 i, 820 fi, 770 fi, 715 m, 640 i, 610m

(continuare tab. 5)

$\text{NiSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 450 i, 3 260 i, 3 010 m, 1 480 s, 1 265 i, 1 220 m, 1 170 fi, 1 095 fi, 1 065 fi, 1 020 fi, 950 fi, 915 m, 855 i, 818 fi, 770 s, 715 m, 320 i, 640 i.
$\text{CuSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	440 i, 2 120 i, 1 260 i, 1 205 i, 1 160 fi 1 100 m, 1 040 fi, 1 020 fi, 1 080 i, 1 060 i, 970 s, 950 fi, 920 i, 860 fi, 852 i, 815 fi, 745 fi, 715 i, 655 fi, 645 m, 625 m, 605 i.
$\text{ZnSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 305 i, 3 155 i, 3 055 m, 1 640 s, 1 600 m, 1 470 s, 1 210 i, 1 160 fi, 1 120 fi, 1 060 fi 980 m, 965 s, 885 s, 860 fi, 830 m, 750 fi, 720 i, 695 m, 620 m, 615 i.
$\text{CdSO}_4(\beta - \text{Na})_2$	3 305 fi, 3 140 i, 3 058 m, 1 640 m, 1 509 m, 1 480 m, 1 210 i, 1 165 fi, 1 120 fi, 1 110 fi, 1 060 fi, 995 s, 965 s, 906 m, 880 m, 860 i 820 i, 750 fi, 720 m, 685 m, 625 fi.
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\beta - \text{Na})_2$	3 315 i, 3 217 i, 3 050 m, 1 768 s, 1 630 m, 1 600 m, 1 515 m, 1 388 fi, 1 190 m, 1 130 s, 1 035 s, 098 s, 888 s, 850 m, 820 , 750 i 620 s.

Concluzii

Comportarea celor doi izomeri ai naftilaminelor este foarte diferită la complexarea cu sulfații unor metale bivalente de tranziție. În timp ce α -Na formează combinații complexe numai cu CuSO_4 și $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ și numai în prezența acidului clorhidric, β - Na reacționează cu sulfații de Cu II, Un II, Cd II și azotatul de Hg (II) atît în soluții alcoolice neutre cît și în soluții clorhidrice iar cu sulfații de Mn II, Co II și Ni II numai în soluții clorhidrice. Pentru toate combinațiile obținute s-a stabilit raportul de combinare de 1:2.

Stabilitatea acestor combinații complexe funcție de natura metalului se află în ordinea: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ge} > \text{Mn} > \text{Ce} > \text{Ni}$.

Laboratorul de chimie generală
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej ” București

BIBLIOGRAFIE

1. F. M. Albert, E. Buluceanu M. Cupfer, Studii și cercetări Chimice 13, 12, 1964
2. Sarju Prasad, J. Indian Chem. Soc. 35, 719 (1958).
2. Sarju Prasad, J. Indian Chem Soc. 35, 722 (1958)
3. A. Syamal, J. Inst. Chem. (india) 40, Pt 3 (1968)
4. Sarju Prasad, J. Indian Chem. Soc. 34, 563 (1957)
5. N. P. Coakley, Spectrochim. Acta 21, 1948 (1965)
6. Sarju Prasad, J. Indian Chem. Soc. 42(1) 46 (1965)
7. Sarju Prasad, K. R. Krishnaiah, J. Indian Chem. Soc. 37, 344 (1961)
8. I. S. Ajuja S. Rajnidar, J. Inorg.. Nucl. Chem. 35, 302 (1973).
9. I. S. Maslenikova, Zh. Fiz. Khim. 43 (9) 1969.
10. Sarju Prasad, J. Proc. Inst. Chem. 30, 249 (1958)
11. Fr. Albert, D. Camboli, M. Cupfer E. Buluceanu, 30 (2) 1968
12. Fr. Albert E. Buluceanu, Rev. Chim.
13. M. S. Barvinek I. S. Buhareva, Zh. Neorg. Kjim. 10, 1799 (1965).

Complex Combinations of Naphtilamines with Some Bivalent Ions of Transition Metals New Syntheses of Dyes for Synthetic Fibres

There are presented the complex combinations of α - and β -naphtilamine with sulphides of the ions: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Whereas for α -Na we obtained complex combinations only with CuSO_4 and $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, β -naphtilamine reacted with all the utilised salts.

The combination rate for all combinations were 1:2.

Using the determinations of molar conductivities and i.r. spectra, we made estimations regarding the relative stability of the complex combinations of β -naphtilamine.

Depending on the nature of the used cation, the order of stabilities is: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

C.Z. : 667.676

NOI SINTEZE DE COLORANȚI PENTRU FIBRE SINTETICE*

FL. URSEANU, CRISTINA DRAGOMIR, VERONICA ZDRENTU

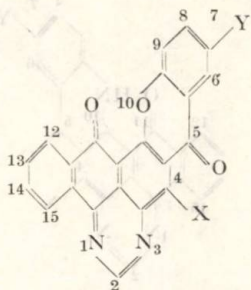
Lucrarea descrie rezultatele cercetării experimentale efectuate în scopul sintezării unor coloranți cu structuri noi : nafto[2, 3-c]xanten [5, 6-de]pirimidin-5, 11-dionică, nafto[2, 3-c]tioxanten[5, 6-de]pirimidin-5, 11-dionică, nafto[2, 3-c]xanten-5, 8, 14-trionică și nafto[2, 3-c]tioxanten-5,8,14-trionică.

Sînt prezentate metodele de lucru utilizate, pe bază de materii prime ușor de realizat și posibilitățile de analiză a noilor produși obținuți : analiza cromatografică pe hîrtie, spectrală și tinctorială.

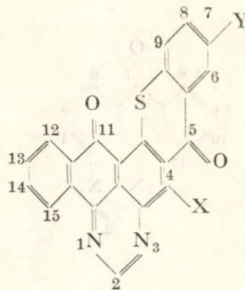
1. Introducere

O problemă actuală de bază în domeniul coloranților sintetici o constituie studiarea și realizarea unei game structurale variate de produse care să vopsească în nuanțe diferite fibrele textile moderne (poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice) și care să prezinte afinități și rezistențe superioare față de materialul textil vopsit. Se urmărește totodată utilizarea unor materii prime accesibile și procedee de lucru relativ simple astfel ca acei din coloranții noi sintetizați care intrunesc cele mai bune proprietăți tinctoriale să poată prezenta interes pentru lansarea lor pe scară industrială.

Lucrarea de față descrie rezultatele cercetărilor de laborator efectuate pentru obținerea unor noi coloranți de dispersie cu structură nafto [2,3-c]xanten [5,6-de] pirimidin-5,11-dionică I și nafto [2,3-c] tioxanten [5,6-de] pirimidin-5,11-dionică II precum și a doi noi coloranți cationici cu structură nafto [2,3-c] xanten -5,8,14-trionică III și respectiv nafto [2,3-c]tioxanten 5,8,14-trionică IV

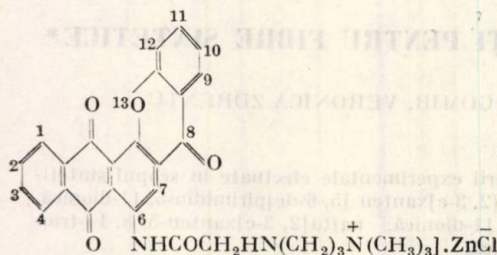
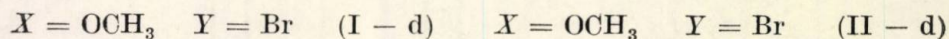
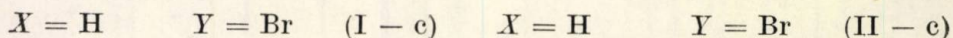
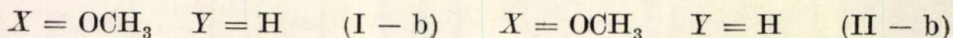
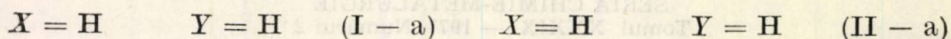


I

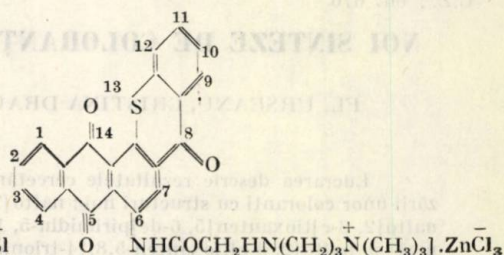


II

* Manuscris predat redacției la data de 8 martie 1976



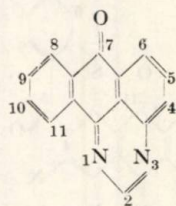
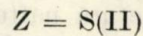
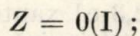
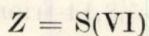
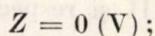
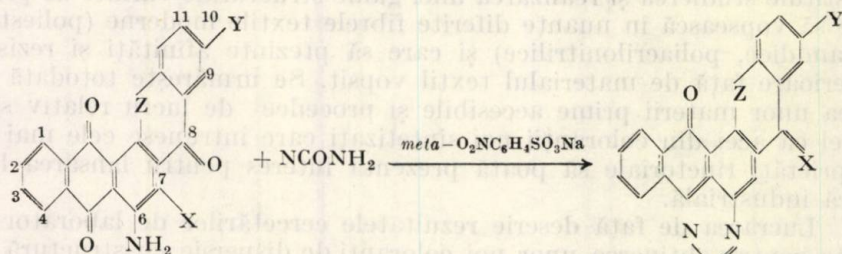
III



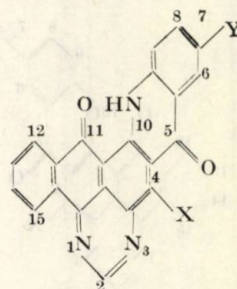
IV

2. Sinteza coloranților

2.1. Sinteza coloranților de dispersie



VII

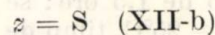
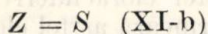
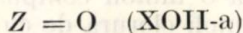
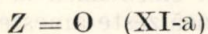
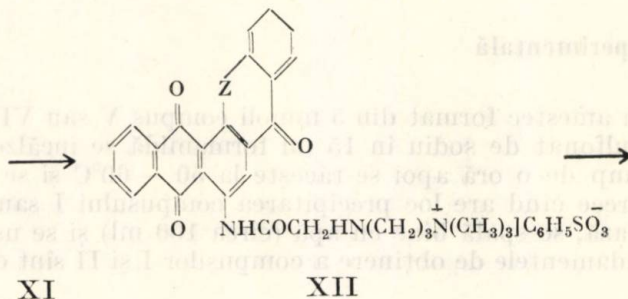
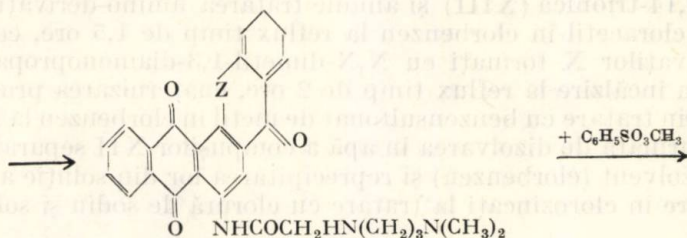
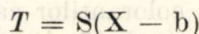
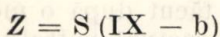
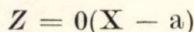
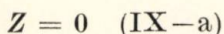
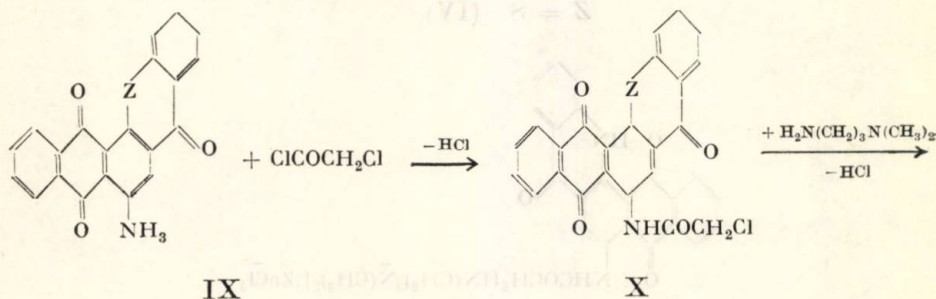


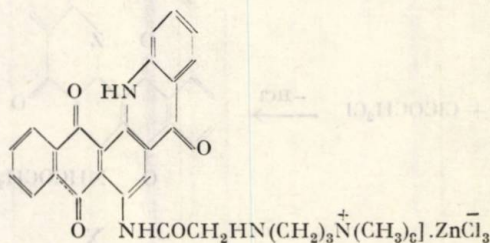
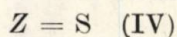
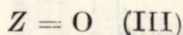
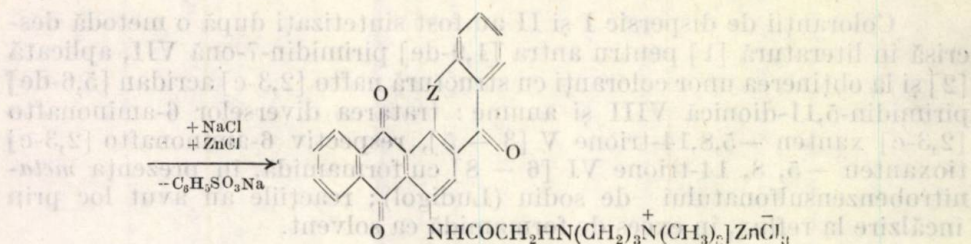
VIII

Coloranții de dispersie I și II au fost sintetizați după o

Coloranții de dispersie I și II au fost sintetizați după o metodă descrisă în literatură [1] pentru antra [1,9-de] pirimidin-7-onă VII, aplicată [2] și la obținerea unor coloranți cu structură nafto [2,3-c] acridan [5,6-de] pirimidin-5,11-dionică VIII și anume: tratarea diverselor 6-aminonafto [2,3-c] xanten — 5,8,14-trione V [3 — 5], respectiv 6-aminonafto [2,3-c] tioxanten — 5, 8, 14-trione VI [6 — 8] cu formamidă, în prezența *meta*-nitrobenzensulfonatului de sodiu (Ludigol); reacțiile au avut loc prin încălzire la reflux, în exces de formamidă ca solvent.

2.2. Sinteza coloranților cationici





XIII

Obținerea coloranților cationici (III, IV) s-a făcut după o metodă descrisă în literatură [9, 10] pentru compuși cu structură nafto[2, 3-c] aeridan-5,8,14-trionică (XIII) și anume tratarea amino-derivaților IX cu clorură de cloracetil în clorbenzen la reflux timp de 1,5 ore, condensarea cloracilderivaților X formați cu N,N-dimetil-1,3-diamonopropan în clorbenzen prin încălzire la reflux timp de 2 ore, cuaternizarea produșilor XI rezultați prin tratare cu benzensulfonat de metil în clorbenzen la 100°C timp de 1,5 ore urmată de dizolvarea în apă a compușilor XII separați ca precipitate din solvent (clorbenzen) și reprecipitarea lor din soluție apoasă prin transformare în clorozinecați la tratare cu clorură de sodiu și soluție ZnCl_2 50 %.

3. Partea experimentală

3.1. Un amestec format din 5 mmoli compus V sau VI și 1 g meta-nitrobenzensulfonat de sodiu în 15 ml formamidă se încălzește la reflux ($\approx 193^\circ\text{C}$) timp de o oră apoi se răcește la 50 — 60°C și se toarnă peste 100 ml apă rece cînd are loc precipitarea compusului I sau respectiv II care se filtrează, se spală bine cu apă (circa 100 ml) și se usucă la 50 — 60°C. Randamentele de obținere a compușilor I și II sînt cuprinse între 80 — 85 %.

3.2. Se dizolvă 3 mmoli compus IX în 25 ml clorbenzen la 100°C apoi se adaugă 6 mmoli clorură de cloracetil și se încălzește amestecul la reflux ($= 133^\circ\text{C}$) timp de 1,5 ore; se formează astfel cloracilderivat X. Masa se răcește la 20 — 25°C, timp de 1,5 ore; se formează astfel cloracil-

derivat X. Masa se răcește la 20 — 25°C, se adaugă 12 mmoli N,N-dimetil-1,3-diaminopropan și se încălzește la reflux (= 135°C) timp de 2 ore avînd loc formarea de produs de condensare IX, apoi soluția se răcește la 100°C, se introduc 15 mmoli benzensulfonat de metil și se încălzește la această temperatură timp de 1,5 ore. Masa răcită la 20 — 25°C conține produs cuaternizat XII, cu aspect cleios. Se decantează solvenul (clorbenzen) iar produsul se spală în balonul în care a avut loc reacția cu benzen, care de asemenea se decantează, apoi se usucă sub un vid slab la 30 — 60°C. Se introduc apoi în balon 50 ml apă fierbinte (90°C) și 1 — 2 ml de acid acetic avînd loc solubilizarea colorantului XII care se filtrează; în filtrat se introduce clorură de sodiu și $ZnCl_2$ pentru precipitarea colorantului cationic sub formă de clorozincat (III, IV) care se filtrează, se spală cu soluție NaCl 20 % și se usucă la 30 — 40°C și o presiune de 10 mm Hg. Se obțin circa 1,5 g din fiecare din cei doi produși care conțin și sare.

4. Analize

Pentru a putea fi analizați compușii sintetizați au fost în prealabil purificați.

Coloranții de dispersie (I și II) au fost purificați prin dizolvare în etanol, filtrare și precipitare cu apă distilată iar coloranții cationici (III și IV) prin dizolvare în metanol, filtrare și precipitare cu eter.

Controlul purității compușilor s-a urmărit cu ajutorul cromatografiei pe hirtie Whatman nr. 1, în sistem ascendent.

Pentru coloranții de dispersie s-a folosit drept solvent N,N-dimetilformamida iar ca eluent CH_3COOH 80 %; hirtia cromatografică a fost impregnată în prealabil cu soluție 1 % 1-bromnaftalină în etanol.

Pentru coloranții cationici s-a folosit drept solvent apa iar ca eluent CH_3COOH 10 %.

Coloranții purificați au fost supuși apoi analizelor spectrală și tinctorială.

4.1. Analiza spectrală

Au fost înregistrate spectre de absorbție în ultraviolet și vizibil ale compușilor obținuți cu un spectrofotometru Pye Unicam SP 1800, determinările fiind efectuate din N,N-dimetilformamidă. S-au calculat coeficienții de extincție $\epsilon_{\max}$.

Maximele de absorbție $\lambda_{\max}$ și 1 g $\epsilon_{\max}$ sînt prezentate în tabelul 1.

4.2. Analiza tinctorială

Produșii I și II au fost aplicați sub formă de coloranți de dispersie pe fibre poliesterice „Terom” iar III și IV sub formă de coloranți cationici pe fibre poliacrilonitrilice.

Rezultatele determinărilor efectuate cu fibrele vopsite sînt prezentate în tabelul 1. Culorile au fost definite după C.I. Hue Chart [11].

Maxime de absorbție caracteristice și determinări cu fibrele vopsite

Tabelul 1

Compusul	DMF λ_{max} [nm]	lg ϵ_{max}	Fibre vopsite	Culoarea	Rezistențe					Frecare uscaltă
					Lumi- nă	Apă rece	Spălat la 40°C	Transpirație pH = 5,5	Transpirație pH = 8,4	
I-a	437	3,93	PE	brun gălbui 22	5-6	5/5/5	5/5/4-5	5/5/5	5/5/5	5
I-b	473	4,45	PE	orange roșcat 6	5-6	5/4-5/4-5	5/5/5	5/4-4-5	5/4-5/4-5	4-5
I-c	484	4,20	PE	roșu gălbui 7	5	5/4-5/4-5	5/4-5/4	5/4-5/4-5	5/4/4-5	4-5
I-d	474	4,44	PE	brun 24 - 23	5	5/4-5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/4-5	5
II-a	482	4,32	PE	brun 25	5-6	5/5/5	5/5/4	5/5/5	5/5/5	4-5
II-b	486	4,00	PE	brun roșcat 32 (deschis)	6	5/5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/5/5	5
II-c	474	4,19	PE	brun 24	6	5/4-5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/4-5	5
II-d	474	4,23	PE	brun 31	5-6	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5
III	474	4,04	PNA	roșu gălbui 7 - 8	6	5/5/5	5/4-5/4-5	5/5/5	5/5/5	5
IV	510	4,18	PNA	roz albăstrui 51 (slab)	6-5	5/5/5	5/4-5/4-5	5/5/4-5	5/5/5	5

PE = fibre poliesterice PNA = fibre poliacrilonitrilice

5. Concluzii

Din analiza rezistențelor vopsirilor efectuate cu noii produși sintetizați se constată că din punct de vedere aplicativ coloranții de dispersie prezintă interes lărgind astfel gama nuanțelor de roșu și brun pentru fibrele poliesterice; metoda de sinteză a acestora este relativ simplă iar materiile prime ușor de realizat.

*Catedra de chimie și tehnologie organică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București*

BIBLIOGRAFIE

1. J. Reichel, Tehnologia coloranților antrachinonici, Ed. Academiei, București, 1961, p. 400.
2. F. Urseanu, C. Tărăbășanu-Mihăilă, L. Floru, *Rev. Roumanie Chim.*, 21 (2), p. 255 — 260 (1976).
3. F. Urseanu, L. Floru, R.S.R. Pat. 59 949, 25 Iulie, 1973.
4. F. Urseanu, M. Olteanu, M. Ianăș, S. Degeratu, R.S.R. Pat. 59 952, 25 Iulie, 1973.
5. F. Urseanu, R. Vintilă, R.S.R. Pat. 59 953, 25 Iulie, 1973.
6. F. Urseanu, R.S.R. Pat. 59 950, 25 Iulie, 1973.
7. F. Urseanu, R.S.R. Pat. 59 951, 25 Iulie, 1973.
8. F. Urseanu, R. Vintilă, R.S.R. Pat. 59 954, 25 Iulie, 1973.
9. F. Urseanu, M. Preoteasa, *Rev. Chim. (București)*, 22 (10), 583 (1971).
9. F. Urseanu, M. Preoteasa, *Rev. Chim. (București)*, 22 (10), 583 (1971).
10. F. Urseanu, M. Preoteasa R. Vintilă, R.S.R. Pat. 57 173, 9 Martie, 1972.
11. * * * C. I. Hue. Indication Chart, American Association of Textile, Chemists and Colourists, Lowell Textile Institute. Lowell. Massachusetts U.S.A.

New Syntheses of Dyes for Synthetic Fibres

The paper presents results of experimental research with the purpose of synthesizing new structure dyes: naphth[2, 3-c]xanthene[5, 6-de]pyrimidin-5, 11-dione, naphth[2,3-c] thioxanthene [5,6-de] pyrimidin-5,11-dione, naphth [2,3-c] xanthene-5,8,14-trione and naphth[2, 3-c]thioxanthene-5, 8, 14-trione.

Both methods of works used are described, based on easily obtainable raw materials, and analysis possibilities of the new compounds: paper chromatography, spectral and tinctorial analysis.

METALURGIE

C.Z. : 669.35+546.831.416.1

STUDIUL MICROSTRUCTURAL ȘI MICROANALITIC AL STRATURILOR FORMATE LA DIFUZIA ZIRCONIULUI ÎN CUPRU*

SUZANA GÂDEA, MARIA PETRESCU, D. BOJIN

S-a efectuat un studiu asupra straturilor de aliere superficială a cuprului cu zirconiu, obținute printr-o nouă metodă de metalizare prin difuzie și anume prin depunerea catodică a zirconului pe cupru la temperatură înaltă din electroliți de fluoruri topite. Studiul a fost efectuat cu microsonda electronică, punindu-se în evidență microstructura straturilor aliate în micrografii electronice-scanning și stabilindu-se compoziția chimică a fazelor ce compun straturile prin analiză cantitativă prin spectroscopie de raze X cu emisie directă. Este pus în evidență un efect diferit al corecției de număr atomic-absorbție la utilizarea în analiză a radiației Cu K α , respectiv Zr L α .

Introducere

Utilizarea din ce în ce mai largă în construcția de mașini a alierii superficiale a pieselor cu formarea unor straturi de acoperire cu comportare chimico-mecanică superioară, a devenit posibilă datorită dezvoltării unei serii de procedee de metalizare prin difuzie. Printre noile procedee, care au lărgit considerabil gama cuplurilor de difuzie metal suport-metal de acoperire, se numără depunerea catodică la temperatură înaltă din electroliți de halogenuri topite.¹ În condiții de echilibru între procesele din electrolit și procesele de difuzie la suprafața piesei, metalul depus se aliază prin difuzie cu metalul piesei formînd la suprafața acesteia un strat de aliaj compact și aderent, legat metalurgic de substrat.

Aliajele Cu-Zr durificabile prin precipitare obținute prin tehnologiile clasice au început să prezinte interes ca materiale rezistente la temperaturi ridicate pentru contacte și conexiuni în mașini electrice și dispozitive electronice²⁻⁴. Problema alierii superficiale a cuprului cu zirconiu în scopul modificării proprietăților superficiale, care în numeroase cazuri sînt decisive în comportarea aliajelor de cupru electrotehnice, nu este realizabilă prin metodele clasice de metalizare datorită caracteristicilor zirconului, metal refractar și reactiv. Depunerea catodică a zirconului din fluoruri topite permite zirconizarea cu difuzie a cuprului. Într-o altă lucrare⁵ sînt prezentate rezultatele experimentărilor de depunere catodică cu difuzie a zirconului pe cupru și studiul influenței parametrilor procesului asupra

* Manuscris predat redacției la data de 22 martie 1977

cineticii formării straturilor. Prezenta lucrare are ca obiect determinarea naturii fazice și chimice a straturilor rezultate prin procesul de zirconizare cu difuzie a cuprului.

Rezultate

În cursul procesului de metalizare este de așteptat ca prin difuzie să se formeze o succesiune de straturi monofazice, corespunzătoare soluțiilor solide și compușilor intermetalici existenți în diagrama de echilibru fazic metal depus-metal suport. Problema apare complexă în cazul zirconizării cu difuzie a cuprului, dat fiind faptul că diagrama de echilibru Cu-Zr conține numeroși compuși intermetalici⁶. În lucrări anterioare^{7,8} asupra straturilor formate prin metalizare cu difuzie din fluoruri topite am constatat că grosimea relativă a diverselor structuri monofazice din alcătuirea stratului metalizat poate fi mult influențată de parametrii procesului electrochimic, o fază formându-se preferențial în detrimentul alteia atunci când se modifică cantitatea de atomi ai elementului de metalizare transportați la interfața de difuzie. Rezultă că structura stratului metalizat depinde nu numai de parametrii procesului de difuzie (temperatură, durată, coeficienți de difuzie în diversele faze) ci și de procesele electrochimice din electrolit (formarea complexilor în topitura ionică) ceea ce impune un studiu microstructural experimental al straturilor formate în diverse condiții de metalizare.

În efectuarea acestui studiu am folosit pentru straturile Cu-Zr aceeași metodă de analiză aplicată în lucrări anterioare^{9,10} și anume analiza cu microsonda electronică utilizând un aparat Jeol XA-5A. Metoda permite atât observarea structurii straturilor în imagini de microscopie electronică formate de electronii retrodifuzăți de suprafața probei (imagini de topografie, imagini de compoziție) sau formate de electronii secundari, cât și determinarea compoziției chimice a straturilor prin spectroscopia razelor X generate de electronii absorbiți în probă (imagini de raze X, profile de intensitate ale razelor X caracteristice, microanaliză cantitativă). O descriere mai detaliată a modului în care se obțin aceste informații chimico-structurale a fost făcută în lucrările noastre anterioare asupra straturilor produse prin metalizare cu difuzie^{9,10}. Este important de precizat că diversele categorii de informații furnizate de analiza cu microsonda electronică sînt complementare și utilizarea lor în ansamblu este necesară pentru caracterizarea completă a structurii și naturii chimice a straturilor.

În figura 1a este prezentată imaginea de topografie produsă de electronii retrodifuzăți de suprafața unei probe de cupru zirconizat prin depunerea catodică a zirconiului la 800°. Stratul zirconizat apare în partea superioară a imaginii, delimitat de suportul de cupru din partea inferioară. Imaginile de raze X ale aceleiași secțiuni a probei (figurile 1b și 1c) aduc detalii suplimentare, punînd în evidență faptul că stratul zirconizat este format din două substraturi distincte, de compoziție chimică diferită. Imaginea de raze X din fig. 1 b, produsă de radiația caracteristică Zr L_{α} emisă de probă, arată că zirconiul, absent în miezul de cupru al probei, este prezent în strat la două niveluri de concentrație diferite: stratul interior mai gros este mai sărac în zirconiu, iar stratul exterior subțire este mai bogat în zirconiu. O distribuție inversă se observă pentru cupru în imaginea de

raze X din fig. 1 c, produsă de radiația caracteristică Cu K_α : conținutul de cupru este minim în stratul exterior, mai ridicat în stratul interior și atinge valoarea maximă în miezul probei. Prezența cuprului alături de zirconiu în straturile zirconizate este un indiciu al alierii prin difuzie a zirconiului depus pe suprafața cuprului.

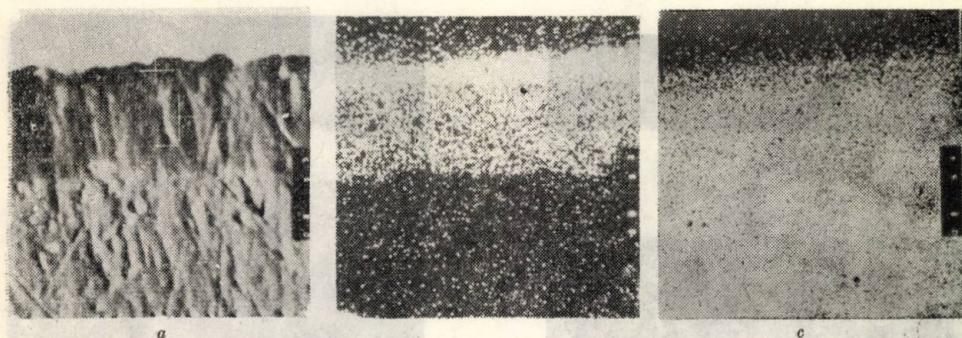


Fig. 1. Micrografii ale secțiunii unei probe de cupru zirconizat înregistrate la microsonda electronică (mărire $\times 1200$, redus la 2/5 la copierea foto)

— 1.a: imagine de topografie — 1.b: imagine de raze X (Zr L_α) — 1.c: imagine de raze X (Cu K_α)

În imaginea de compoziție produsă de electronii retrodifuzati în secțiunea unei alte probe (fig. 2a) stratul zirconizat apare de culoare mult mai deschisă decât miezul de cupru din partea inferioară a imaginii. Luminozitatea în imaginea de compoziție fiind proporțională cu patratul numărului atomic al elementelor prezente în probă, diferența apreciabilă între numărul atomic al zirconiului ($Z_{\text{Zr}}=40$) și al cuprului ($Z_{\text{Cu}}=29$) permite distincția netă între miezul de cupru și stratul zirconizat. Înregistrarea intensității radiațiilor caracteristice (Zr L_α și Cu K_α) emise de probă la baleierea secțiunii probei de către fascicolul primar de electroni după direcția perpendiculară pe grosimea stratului conduce la profilele de intensitate observabile în figura 2a. Aceste profile aduc precizări cantitative privind constituția stratului zirconizat: concentrația zirconiului este nulă în miezul de cupru al probei, crește brusc la limita între miez și substratul interior și cel exterior. În mod corespunzător concentrația cuprului, redată de profilul intensității Cu K_α din fig. 2b, este maximă în miez și scade brusc de la interior spre exterior la trecerea de la un substrat la altul. Caracteristicile stratului puse în evidență de profilele de intensitate se corelează cu indicațiile semi-cantitative date de imaginea de raze X a probei (imaginea Zr L_α din fig. 2b).

Pentru întreaga varietate de condiții ale tratamentului de zirconizare a cuprului în electrolit de fluoruri topite care a fost studiată s-au format straturi aliate prin difuzie alcătuite din 1, 2 sau 3 substraturi sau zone distincte. Identificarea fazelor rezultate prin difuzie care alcătuiau diversele zone ale straturilor zirconizate a fost făcută prin determinarea cantitativă a conținutului de zirconiu și cupru prin spectroscopie de raze X. În acest scop în puncte selectate ale fiecărei zone din strat a fost măsurată intensitatea radiațiilor X caracteristice emise de zirconiu respectiv

de cupru, înregistrându-se cu contorii spectrometrelor microsondei electronice viteza de numărare a impulsurilor pentru radiația caracteristică Cu K_α , respectiv Zr L_α . Ținând seama de intensitatea fondului de radiații din vecinătatea lungimii de undă măsurată și de timpul mort al contorului, s-au efectuat corecțiile de fond și de timp mort, obținându-se valoarea intensității

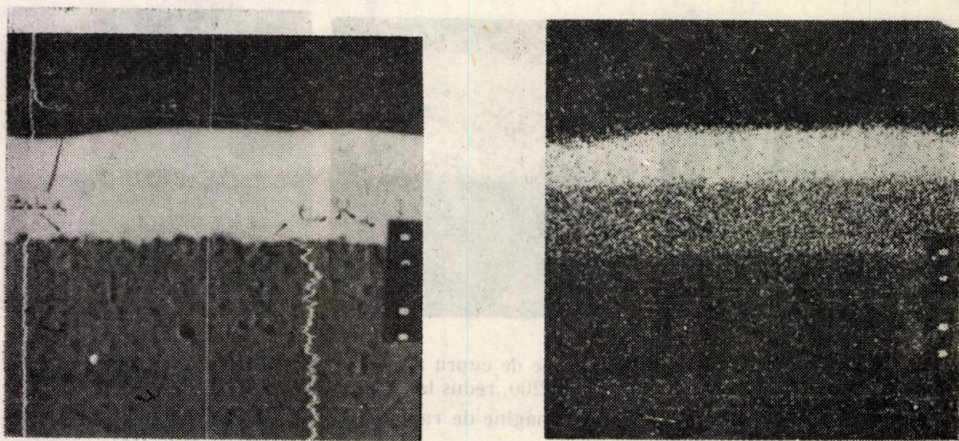


Fig. 2. Micrografii ale secțiunii unei probe de cupru zirconizat și profile de intensitate ale radiațiilor X caracteristice înregistrate la microsonda electronică (mărire $\times 1200$, redus la 5/9 la copierea foto)

— 2.a : imagine de compoziție și profilele intensității radiației caracteristice Zr L_α respectiv Cu K_α — 2.b : imagine de raze X (Zr L_α)

I_{pr}^A emisă de elementul A de analizat din probă. Pentru eliminarea erorilor legate de măsurătorile absolute de intensitate s-au utilizat etaloane de referință (cupru pur, respectiv zirconiu pur). Mărimea experimentală de bază a fost intensitatea relativă măsurată și anume I_{pr}^A/I_{et}^A , unde I_{et}^A reprezintă intensitatea radiației caracteristice a etalonului de element A în stare pură.

Deducerea concentrației c_A a elementului analizat în probă din intensitatea relativă măsurată I_{pr}^A/I_{et}^A constituie etapa dificilă în analiza cantitativă cu microsonda electronică. Cauzele neliniarității dependenței între concentrație și intensitate precum și diversele expresii teoretice de corelare au fost analizate în detaliu în lucrări anterioare (9). Menționăm faptul esențial că intensitatea măsurată a radiației caracteristice nu este identică cu intensitatea radiației respective emisă de elementul analizat din probă și ca urmare deducerea concentrației din intensitatea măsurată necesită aplicarea unor calcule de corecție laborioase. Pe de o parte, intensitatea măsurată este inferioară intensității generate în probă deoarece are loc o atenuare prin absorbție în grosimea probei; aceasta impune o corecție de absorbție. Pe de altă parte, intensitatea măsurată este mai mare decât intensitatea emisă sub influența fascicolului primar de electroni deoarece are loc și o emisie parazită prin fluorescență; aceasta impune o corecție de fluorescență. În fine la aceeași concentrație c_A a elementului de analizat nu se obține aceeași intensitate generată în probe cu diverse matrice (matricea este constituită din restul elementelor aflate în probă). Efectul matricei se exercită prin proporția de electroni reflectați din fascicolul

primar de electroni (ineficienți în generarea razelor X) și prin decelerarea mai lentă sau mai rapidă în probă a electronilor primari pînă la energii inferioare potențialului critic de excitare al radiațiilor X caracteristice, cînd electronii primari devin inoperanți în generarea acestora. Efectul de matrice impune o corecție dependentă de natura și proporția diverselor elemente componente ale probei denumită corecție de număr atomic.

În corelarea concentrației elementului analizat cu intensitatea măsurată a radiației sale caracteristice am utilizat o metodă de corecție verificată în lucrările noastre anterioare asupra straturilor metalizate prin difuzie și anume o corecție combinată de număr atomic și absorbție. Expresia de corelare propusă de Büchner și colaboratorii ^{11,12} se bazează pe un studiu experimental al distribuției în adîncime a punctelor de generare a razelor X și are forma :

$$c_A = \frac{I_{pr}^A [f(\chi/a, Z)/(185 - Z) et]}{I_{et}^A f(\chi/a, Z)/(185 - Z) pr} \quad (1)$$

unde : $\chi = \frac{\mu}{\rho} \cos \theta$; (μ/ρ fiind coeficientul de absorbție masică, iar θ unghiul de emergență al radiației X)

a = parametru dependent de supravoltajul ($U - U_0$) aplicat în exces peste tensiunea critică de excitare a radiației X caracteristice

Z = numărul atomic mediu al materialului probei

Pentru corecția de fluorescență s-a utilizat expresia propusă de Büchner :

$$\frac{I_{pr}^A}{I_{et}^A} = c_A \cdot K_Z \cdot K_{Abs} \cdot K_{Fl} \quad (2)$$

unde : K_Z = factor de corecție pentru număr atomic

K_{Abs} = factor de corecție pentru absorbție

K_{Fl} = factor de corecție pentru fluorescență

iar :

$$K_{Fl} = 1 + \left[c_B \cdot I \cdot \frac{1}{f_A^{AB}(\chi)} \cdot \left(\frac{U}{U_{eB}} - 1 \right)^{1,67} \cdot \left(\frac{U}{U_{eA}} - 1 \right) \right] \cdot \left[\frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{\mu_B^A}{r} \cdot \frac{r-1}{r} \cdot \frac{w_A \cdot w_B}{w_C} \cdot \frac{\zeta A_\alpha \zeta B}{\zeta C_\alpha} \right] \quad (3)$$

În expresia (3) a factorului de corecție pentru fluorescență, prima paranteză conține mărimi care depind de condițiile experimentale și de natura materialului probei ; acest factor al expresiei trebuie deci calculat pentru fiecare caz în parte. Factorul din cea de a doua paranteză în expresia (3) este independent de condițiile experimentale și de compoziția probei și poate fi calculat o dată pentru totdeauna pentru o anumită

pereche de componenți $A - B$ ai unui aliaj binar. O tabelare a acestui ultim factor din expresia (3) prezentată de Büchner (13) poate indica dacă în cazul unui anumit aliaj la analiza cantitativă cu microsonda electronică este sau nu necesară aplicarea corecției de fluorescență.

În determinarea compoziției straturilor de difuzie Cu-Zr am efectuat analiza cantitativă cu microsonda electronică, la o tensiune de accelerare a fascicolului primar de electroni $U = 25$ kV, pentru ambii componenți prin măsurători independente pentru intensitatea radiației caracteristice a cuprului (radiația Cu K_α cu $\lambda = 1,54178$ Å), respectiv pentru intensitatea radiației caracteristice a zirconului (radiația Zr L_α cu $\lambda = 6,0702$ Å). În fiecare caz s-a folosit ca etalon de referință elementul de analizat în stare pură (cupru pur, respectiv zirconiu pur).

O primă estimare în prelucrarea datelor analizei a fost făcută cu privire la factorul de corecție pentru fluorescență, utilizând relația (3). Calculul celei de a doua paranteze din expresia (3) pentru perechea Cu-Zr a arătat că factorul de corecție pentru fluorescență este practic egal cu 1, indiferent de compoziția aliajului și deci nu este necesară o corecție de fluorescență. Aceasta concluzie este valabilă atît pentru cazul cînd se utilizează în analiză radiația Cu K_α cît și pentru cazul cînd se utilizează radiația Zr L_α .

Aplicarea corecției combinate de număr atomic și absorbție (relația 1) a condus la sesizarea unei particularități a aliajelor Cu-Zr ilustrată de datele experimentale din tabelul 1. În cazul utilizării în analiză a radiației Cu K_α corecția de număr atomic- absorbție este extrem de redusă, fapt care s-a verificat pentru o gamă foarte largă de compoziții în sistemul Cu-Zr. Eroarea în concentrația cuprului care se elimină prin aplicarea corecției combinate de număr atomic- absorbție este $< 1\%$, iar la conținuturi mari de cupru chiar $< 0,1\%$. În schimb utilizarea în analiza aliajelor Cu-Zr a radiației caracteristice a zirconului (Zr L_α) are cu totul alte consecințe, efectul de matrice și efectul de absorbție fiind extrem de puternice asupra intensității radiației măsurate. Calculele de corecție sînt în acest caz indispensabile și foarte laborioase. Trei etape de calcul de aproximații succesive în aplicarea relației (1) nu stabilizează complet valoarea concentrației zirconului; amplitudinea erorii care trebuie corectată este foarte mare (aproape 50% în exemplul prezentat în tabelul 1).

Rezultatele aplicării corecției combinate număr atomic — absorbție la analiza cantitativă cu microsonda electronică a aliajelor Cu-Zr din straturile de cupru zirconizat

Tabelul 1

Element analizat	fără corecție C_0	după aplicarea corecției număr atomic-absorbție			eroarea eliminată prin corecție %
		aproximația I	aproximația II	aproximația III	
Cupru (radiația Cu K_α)	25,30 67,07 74,35	25,13 67,01 74,32	25,13 — —	— — —	0,68 0,04 0,09
Zirconiu (radiația Zr L_α)	11,81	22,73	20,33	21,48	45,00

Rézułtă că utilizarea radiației Cu K $_{\alpha}$ în microanaliza prin spectroscopie de raze X cu emisie directă a aliajelor Cu-Zr este net avantajoasă, existind un efect de compensare al corecției de număr atomic și al corecției de absorbție, efect care nu se manifestă cînd se utilizează în analiză radiația caracteristică a celuilalt component al aliajului, zirconiu. Din punct de vedere al corecției de fluorescență ambele radiații sînt la fel de avantajoase, nereclamînd o astfel de corecție.

Pe baza acestor constatări experimentale s-a stabilit ca metodă de microanaliză pentru identificarea fazelor ce compun straturile zirconizate pe cupru analiza prin spectroscopie de raze X cu emisie directă la microsonda electronică, efectuată în următoarele condiții :

- tensiune de accelerație a fascicolului primar de electroni $U = 25$ kV
- radiația caracteristică căreia i se măsoară intensitatea : Cu K $_{\alpha}$
- etalon de referință : cupru pur
- corecții aplicate : nu sînt necesare, eroarea compensată de ansamblul corecțiilor de număr atomic, absorbție și fluorescență fiind $< 1\%$

*Catedra de metalurgie fizică, studiul metalelor și semiconducătorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” — București*

BIBLIOGRAFIE

1. S. Gădea, N. Petrescu, M. Petrescu, M. Brișchi, A. Ștefănescu, *Metalurgia* 29 nr. 1, (1977), p. 34.
2. M. J. Saarivirta P. P. Taubenblat, *Trans. AIME* 218 (1960) p. 935
3. M. J. Saarivirta, *Trans. AIME* 218 (1960) p. 431
4. H. Bovet, *Pro Metal* 77 (1960) p. 375
5. S. Gădea, N. Petrescu, M. Petrescu, M. Brișchi, A. Ștefănescu, sub tipar
6. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York. 1958
7. N. Petrescu, M. Petrescu, M. Brișchi, L. Pavel, *Rev. Roum. Chim.* 18 nr. 11 (1973) p. 1853
8. S. Gădea, N. Petrescu, M. Petrescu, M. Brișchi, A. Ștefănescu, *Metalurgia* 29 nr. 2 (1977) p. 94
9. S. Gădea M. Petrescu, *Studii și Cercetări de Metalurgie* 18 nr. 2 (1973) p. 163
10. S. Gădea, M. Petrescu, D. Bojin, *Metalurgia* 28 nr. 11 (1976) p. 606
11. A. R. Büchner S. Wepner, *Archiv Eisenhüttenwesen* 42 nr. 8 (1971) p. 565
12. A. R. Büchner W. Pitsch, *Z. Metallkunde* 63 nr. 7 (1972) p. 308
13. A. R. Büchner, J. P. Stienen, *Zwischenbericht 1974—3*, Max Planck Institut für Eisenforschung GMBH Düsseldorf

A Microstructural and Microanalytical Study of the Alloyed Coatings Formed by Zirconium Diffusion in Copper

A study was carried on the zirconium alloyed coatings on copper, obtained by a new diffusion metallizing method, namely the cathodic deposition of zirconium on copper at high temperature from molten fluorides electrolytes. The study was effected by microprobe analysis, the microstructure of the alloyed coatings being examined in scanning-electron micrographs, and the chemical composition of the phases in the coatings being established by quantitative direct emission X-ray spectroscopy. A different effect of the atomic number-absorption correction was manifested by the two characteristic X radiations, namely Cu K $_{\alpha}$ and Zr L $_{\alpha}$.

C.Z. : 669.47:536.4

CONSIDERAȚII PRIVIND INTERACȚIUNILE DIN SISTEMUL $Pb-S-O$ *

FLOREA OPREA

În cadrul lucrării se pun în evidență condițiile de echilibru ale sistemului $Pb-S-O$ care guvernează procesele fizico-chimice din pirometalurgia plumbului. Considerațiile termodinamice și cinetice efectuate definesc mai explicit domeniile și condițiile de stabilitate ale fazelor din acest sistem. Rezultatele obținute pot fi utilizate la conducerea și optimizarea operațiilor care au loc la topirea cu reacție a concentratelor neferoase.

1. Introducere : În stadiul actual în pirometalurgia plumbului creșterea sensibilă a randamentului de extracție a fost posibilă prin prelucrarea unor minereuri bogate (topirea cu reacție) în amestec cu o cantitate minimă de fondanți.

Pentru conducerea optimă a operațiilor care au loc în astfel de condiții este necesar să se cunoască caracteristicile fizico-chimice ale proceselor metalurgice specifice unei astfel de tehnologii. Scopul prezentei lucrări este de a scoate în evidență rolul important pe care îl prezintă reacțiile chimice din sistemul $Pb-S-O$ precum și condițiile de echilibru care condiționează direct procesele chimice și în final randamentul de extracție la topirea cu reacție din pirometalurgia plumbului.

2. Diagramele reacțiilor izotermele din sistemul $Pb-S-O$

Datele termodinamice pentru reacțiile chimice din acest sistem existente în literatura de specialitate și funcțiile termodinamice ce caracterizează compuşii din sistemul $Pb-S-O$ dau posibilitate pe bază de calcule [2] să se întocmească diagramele reacțiilor izotermele la diferite temperaturi. Diagramele reacțiilor izotermele pentru 680°C, 900°C și 1100 °C sînt date în figurile 1, 2 și 3; ele ilustrează mai bine condițiile de echilibru din sistemul $Pb-S-O$, care determină în ansamblu procesele fizico-chimice la topirea cu reacție din pirometalurgia plumbului. Domeniile de stabilitate ale fazelor condensate și termodinamic stabil sînt indicate în diagramă deasupra liniilor pline; liniile de izopresiune pentru SO_2 și SO_3 sînt întrerupte. Datele termodinamice date în aceste diagrame sînt ușor de precizat, în același timp fiind posibil de determinat compozițiile atmosferei gazoase pentru orice punct din cimpul diagramelor.

Din datele diagramei din figura 1 rezultă că în condițiile normale de prăjire (680°C) cînd faza gazoasă conține mai mult SO_2 și O_2 , produsul

* Manuseris predat redacției la data de 23 martie 1977

principal este PbSO_4 . Aceste date ne mai arată că alături de PbS în condițiile prăjirii uzuale la temperaturi joase poate coexista PbSO_4 sau $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$. Aceste date confirmă ipoteza că la temperaturi joase în condițiile prăjirii conversia unei sulfuri se poate realiza conform schemei $\text{MeS} \rightarrow \text{MeO} \rightarrow \text{MeSO}_4$. Pentru PbS procesele sulfatizării directe ($\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$) ar avea un rol secundar.

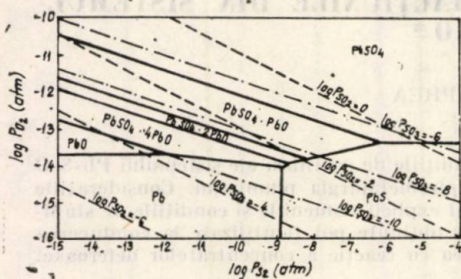


Fig. 1. Diagrama reacțiilor izotermele la 680°C.

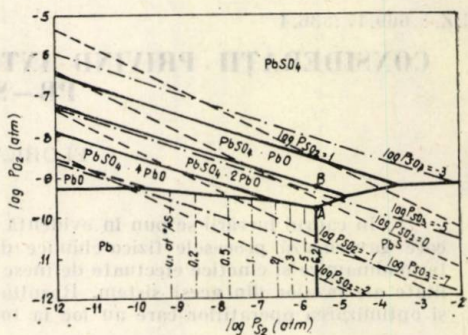


Fig. 2. Diagrama reacțiilor izotermele la 900°C.

În ceea ce privește prezența Pb metallic, datele diagramei (fig. 1) arată că nu este posibil existența sa la 680°C deoarece ar necesita presiuni parțiale a SO_2 foarte scăzute.

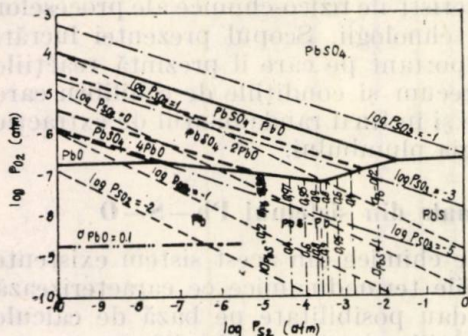
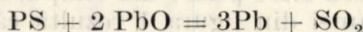
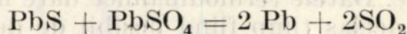


Fig. 3. Diagrama reacțiilor izotermele la 1100°C.

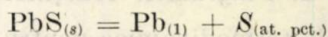
Începe energetic la 900°C și se produce cu atât mai repede cu cât temperatura este mai înaltă.

PbS mai poate reacționa cu PbSO_4 sau PbO conform reacțiilor :



Din această cauză, diagrama 2 nu arată domeniul de stabilitate a plumbului metallic, această fază fiind stabilă la temperatură mai înaltă. În

La întocmirea diagramei din figura 2 s-a ținut seama de solubilitatea sulfurii în plumb lichid. La 900°C, reacția chimică principală din punct de vedere termodinamic este de forma :



$$\Delta G_T^0 = 20\,100 - 20,69\,T$$

Din datele diagramei din figura 2 rezultă că reacția de prăjire

punctul invariabil A din figura 2 coexistă 3 faze condensate : Pb, PbS și PbSO_4 . 2 PbO și o fază gazoasă care conține cca 0,5 at SO_2 .

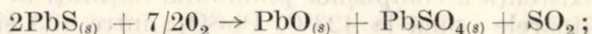
Valorile termodinamice ale echilibrului (constantele de echilibru derivate din valorile ΔG) pentru reacția 3 sînt descrise de poziția punctului B .

Pentru întocmirea diagramei din figura 3 s-a ținut seama de valorile izoactivităților. La $1\,100^\circ\text{C}$ cu excepție PbSO_4 , toți componenții sînt în stare lichidă. Domeniul de la PbO la PbSO_4 . PbO poate fi considerat a fi o topitură omogenă. Datele diagramei arată că în urma reacțiilor din sistemul Pb — S — O la temperaturi înalte poate rezulta Pb metalic; condițiile de apariție a plumbului metalic conform reacției termodinamice : $\text{PbS} + \text{O}_2 = \text{Pb} + \text{SO}_2$ sînt exprimate de liniile $\log P_{\text{SO}_2} = 0$ (fig. 3). În condițiile industriale în zgurile practice activitățile componenților plumbului metalic sînt mai mici decît unitatea și ca atare plumbul poate fi prezent sub forma unei topituri de PbO — PbSO_4 .

3. Echilibrul reacțiilor din sistemul Pb — S — O

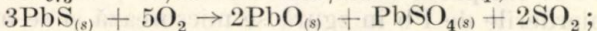
Echilibrul reacțiilor ale acestui sistem depinde în mare măsură de temperatură, caracteristicile fizico-chimice ale concentratului și de calitățile atmosferei gazoase în care se desfășoară operația metalurgică.

În timpul procesului se poate forma sulfatul de plumb conform reacțiilor :



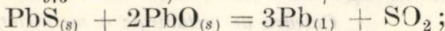
$$\Delta G_{298}^0 = 2,628 \cdot 10^5 \text{ cal/mol PbSO}_4;$$

$$\Delta G_{973}^0 = -1,887 \cdot 10^5 \text{ cal/mol PbSO}_4;$$



$$\Delta G_{298}^0 = -3,512 \cdot 10^5 \text{ cal/mol PbSO}_4;$$

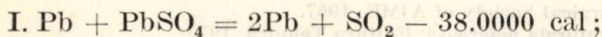
$$\Delta G_{973}^0 = -2,652 \cdot 10^5 \text{ cal/mol PbSO}_4;$$



$$\Delta G_{298}^0 = +4,491 \cdot 10^4 \text{ cal/mol PbS};$$

$$\Delta G_{1158}^0 = -13,427 \cdot 10^3 \text{ cal/mol PbS};$$

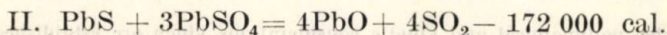
Studiul echilibrului reacțiilor din sistemul Pb — S — O (triunghiul lui Schenk — fig. 4) arată că între PbS rămasă netransformată și produsele oxidării pot avea loc o serie de reacții conform sistemelor :



$$\Delta G_T^0 = 42\,826 - 9,89 \, T \log T - 1,1 \cdot 10^{-3} \, T^2 -$$

$$- 1,3 \cdot 10^5 \, T^{-1} - 0,24 \, T,$$

$$\text{pentru } T = 1\,159 \div 1\,745^\circ \text{ K};$$



$$\Delta G_T^0 = 232\,752 - 14,72 \, T \lg T - 3,2 \cdot 10^{-3} \, T^2 - 3,4 \cdot 10^5 \, T^{-1} - 120,41 \, T,$$

$$\text{pentru } T = 1\,159 \div 1\,745^\circ \text{ K};$$

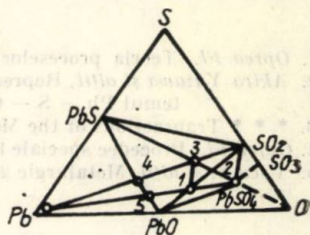
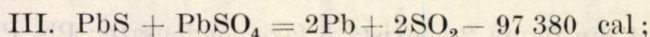
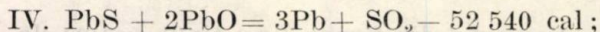


Fig. 4. Diagrama de echilibru a sistemului Pb — S — O



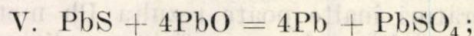
$$\Delta G_T^0 = 147\,100 - 5,06 T \lg T + 1 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,8 \cdot 10^5 T^{-1} - 119,93 T,$$

pentru $T = 1\,159 \div 1\,745^\circ\text{K};$



$$\Delta G_T^0 = 104\,274 + 14,95 T \lg T + 0,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 119,69 T,$$

pentru $T = 1\,159 \div 1\,745^\circ\text{K};$



$$\Delta G_T^0 = 61\,438 + 24,8 T \lg T + 1,4 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,8 \cdot 10^5 T^{-1} - 119,45 T,$$

pentru $T = 1\,159 \div 1\,745^\circ\text{K}$

Aceste reacții se desfășoară energetic în domeniul de temperatură $725 - 850^\circ\text{C}$. Obținerea Pb sub formă de PbO necesită temperaturi mai mari de 800°C și P_{SO_2} cât mai redusă; primele 3 sisteme sînt monovariante: la cei 3 componenți (Pb, S, O) corespund 4 faze (3 condensate și 1 gazoasă). Ultimul sistem este invariant la cei 3 componenți corespunzînd 5 faze (4 condensate și 1 gazoasă). Dacă în pentagonul Pb — PbS — SO_2 — PbO — PbSO_4 se duc diagonale 2 cîte 2 se obțin (fig. 4) cele 5 puncte (1, 2, 3, 4, 5) care corespund celor cinci reacții de mai înainte. Domeniile de existență a compuşilor plumbului obținuți în urma oxidării PbS sînt următoarele: pînă la 423°C , PbSO_4 ; între 423 și 670°C , PbO. PbSO_4 ; între 670 și 740°C , $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; între 740 și 773°C , $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; peste 773°C , PbO. La prelucrarea concentratelor plumboase cu conținut redus de Cu, pierderile de Pb în zgură se micșorează și se mărește randamentul de extracție; în schimb prezența Zn în astfel de concentrate determină pierderi mari de Pb în zgură.

Catedra de metalurgie a metalelor neferoase
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Oprea Fl., Teoria proceselor metalurgice. Editura Tehnică 1966.
2. Akira Yazawa și alții, Reprezentarea sub formă de diagrame a relațiilor de echilibru din sistemul Pb — S — O.
3. * * * Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1967.
4. Oprea Fl., Procedee speciale în metalurgia neferoasă. Editura Tehnică, 1975.
5. Vacu S. și alții, Metalurgie generală. Editura Didactică și Pedagogică, 1976.

Contributions to the Interactions in the Pb—S—O System

A study was carried out in order to establish the equilibrium conditions in the Pb-S-O system, which govern the physico-chemical processes in the pyrometallurgy of lead.

The thermodynamical and kinetic considerations which were established serve to define the phase domains and the stability ranges of the phases in the Pb-S-O system.

The results of the study can be used for the control and optimization of the processes during the reaction melting of the nonferrous concentrates

C.Z.: 669.136,2+669,26+669+28

CERCETARI PRIVIND MECANISMUL ȘI CINETICA DESCOMPUNERII IZOTERME A AUSTENITEI FONTELOR CENUȘII PERLITICE ALIATE CU CROM ȘI MOLIBDEN ÎN INTERVALUL BAINITIC*

EMIL FLORIAN

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate privind cinetica și mecanismul transformării benitice într-o fontă cenușie aliată cu Cr și Mo. Sînt trasate curbele cinetice ale descompunerii austenitei în bainită în intervalul de temperaturi 300—450°C. O influență deosebită asupra mecanismului și cineticii transformării o au forma, mărimea și distribuția filamentelor de grafit, care în funcție și de condițiile de încălzire și menținere izotermă fac să se realizeze descompunerea austenitei după unul din cele 2 mecanisme: direct sau invers.

Tratamentul termic de călire izotermă se aplică fontelor cenușii în vederea măririi rezistenței la uzură, în condițiile păstrării tenacității masei metalice (1 — 4). Constituentul principal care se formează în urma acestui tratament este bainita (superioară sau inferioară, în funcție de temperatura de menținere izotermă).

Cinetica transformării austenitei, precum și caracteristicile structurale ale bainitelor obținute prin călirea izotermă a fontelor cenușii sînt diferite față de oțeluri, prin existența filamentelor de grafit, a căror mărime, formă și distribuție determină, în funcție de condițiile de austenitizare o modificare a repartiției carbonului dizolvat în austenită. Neomogenitățile chimice și structurale provocate de segregarea elementelor de aliere, conținutul ridicat de siliciu, fosfor etc., constituie deasemeni factori importanți care influențează asupra cineticii globale de transformare.

În ceea ce privește influența cantitativă a carbonului liber asupra mecanismului și cineticii transformării bainitice în fontele cenușii, datele din literatură sînt foarte puține și neconcludente. În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate privind mecanismul și cinetica transformării bainitice într-o fontă cenușie perlitică, aliată cu Cr și Mo.

Pentru cercetări s-a folosit o fontă cenușie, aliată cu Cr și Mo a cărei compoziție chimică este dată în tabelul 1.

Curbele cinetice ale transformării izoterme a austenitei în bainită au fost determinate prin metoda magnetică, folosind un anizometru de tip Akulov. Probele de dimensiuni $\varnothing 3 \times 30$ mm austenitizate 30 minute la 900°C au fost subrăcite în intervalul de temperaturi 300 — 450°C. Cantitățile de austenită netransformată în momentul încetării transformării bainitice precum și cele rămase după răcirea în apă de la temperatura de menținere izotermă, au fost determinate cu ajutorul anizometrului, folosind o probă etalon din același material călit de la 900°C în apă și apoi în

* Manuscris predat redacției la data de 10 februarie 1977

Compoziția chimică a fontei utilizate pentru cercetare

Tabelul 1

C %		Si %	Mn %	Cr %	Mo %	P %	Si %
legat	total						
0,47	3,30	2,15	0,48	0,42	0,52	0,32	0,12

azot lichid. Analizei microscopice au fost supuse probe $\varnothing 10 \times 20$ mm călite izoterm, conform următoarelor două categorii de regimuri :

1. Austenitizare 2h la 900°C menținere izotermă 3 — 60 minute în băi de azotiți și azotați în intervalul de temperaturi $300 - 450^{\circ}\text{C}$, urmată de răcire în apă ;

2. turnare în forme metalice, răcire în forme până la $750 - 800^{\circ}\text{C}$, menținere izotermă 3 — 60 minute în băi de azotați și azotiți în intervalul de temperaturi $300 - 450^{\circ}\text{C}$, urmată de răcire în apă.

Scopul aplicării acestor două regimuri, a fost acela de a crea în jurul filamentelor de grafit concentrații diferite în carbon ale austenitei, și anume : concentrații mari în carbon în cazul regimului nr. 1 și concentrații mai mici în cazul regimului nr. 2.

Cinetica de transformare

În figura 1 sînt prezentate curbele cinetice ale descompunerii austenitei subrăcite la diverse temperaturi de menținere izotermă. Cu ajutorul lor s-au trasat curbele *TTT* din figura 2.

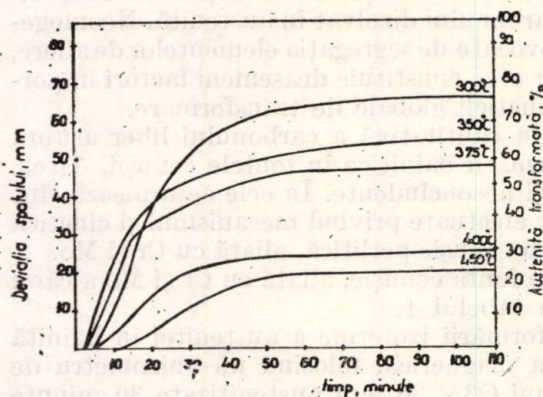


Fig. 1. Curbele cinetice ale transformării austenitei subrăcite la diverse temperaturi de menținere izotermă.

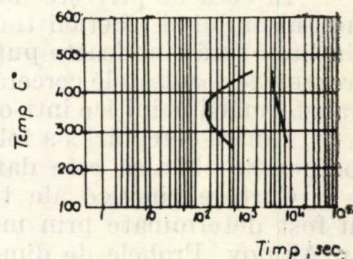


Fig. 2. Curbele *TTT* ale austenitei subrăcite în domeniul bainitic.

Se observă că transformarea bainitică în fonta studiată este incompletă, cantitatea de austenită netransformată crescînd cu creșterea temperaturii de menținere izotermă (fig. 3, a). Creșterea este însă neuniformă prezentînd un salt brusc de la cca - 40% la 70% în jurul temperaturii de

380°C. Existența acestui salt corespunde probabil unui mecanism diferit de transformare pentru cele două forme structurale ale bainitei respectiv bainita inferioară și bainita superioară. Diferențierea acestora poate explica și comportarea total diferită la răcirea în apă a austenitei rămasă netransformată la sfârșitul transformării bainitice (fig. 3, b). Curba prezintă un maxim la temperatura de 375 — 380°C, iar studiul microscopic a arătat că această temperatură corespunde temperaturii limită dintre domeniile celor două forme de bainită.

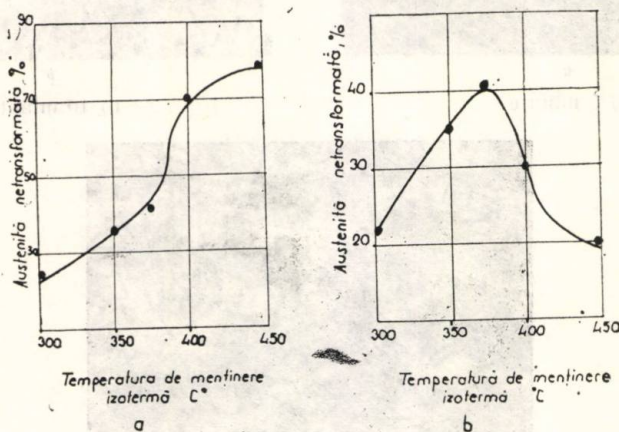


Fig. 3. Variația cantității de austenită netransformată în funcție de temperatura de menținere izotermă.

a) în momentul încetării transformării bainitice b) după răcirea în apă în momentul încetării transformării bainitice.

Din cele prezentate mai sus, rezultă că transformarea austenitei în bainită superioară este mai puțin completă decât în bainită inferioară, iar austenita rămasă netransformată în primul caz este mai puțin stabilă decât în cel de al doilea.

Analiza microscopică pune în evidență în funcție de temperatura de menținere izotermă existența a două tipuri de bainită ca și în cazul oțelurilor: bainita inferioară (fig. 4) și bainita superioară (fig. 5). Transformarea apare și progresează sub formă de cuiburi, fenomen ce poate fi observat mai ales la mărimi mici (fig. 4, b și c) și care poate fi pus pe seama segregăției elementelor de aliere cu tendință de formare a carburilor (Cr, Mo); aceste elemente localizându-se către limitele celulelor eutectice (5), măresc stabilitatea austenitei în aceste zone.

În primele momente ale transformării se constată o deosebire esențială în ceea ce privește locul unde apar formațiunile de bainită. În timp ce bainita inferioară se formează cu aceeași probabilitate în toată masa metalică (fig. 4a), bainita superioară începe să se formeze de preferință în jurul filamentelor de grafit. Acest fenomen a fost de altfel menționat și în lucrările (4, 6), fără a se prezenta o explicație convingătoare. În continuare, vom încerca, pe baza cercetărilor experimentale efectuate să explicăm influența existenței grafitului liber asupra mecanismului transformării austenitei în constituenți de tip bainitic.

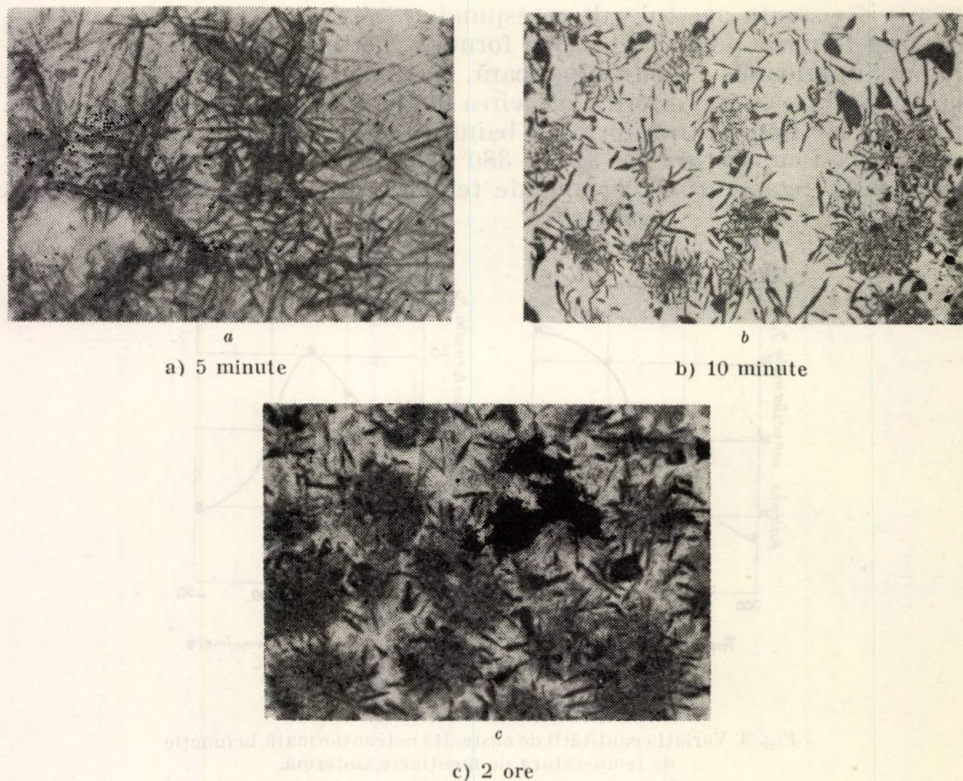


Fig. 4. Microstructura fontei austenitizată 2 ore la 900°C , și menținută izoterm la 300°C :

Mecanismul de transformare

După cum este cunoscut, la începutul transformării porțiuni de austenită cu conținut scăzut de carbon, subrăcindu-se pînă la temperaturi situate în intervalul bainitic devin germeni necoerenți de ferită. Acești germeni, în timpul menținerii izoterme cresc lent, pînă ating dimensiuni de creștere coerentă, devenind o lamelă bainitică. Fluctuațiile de concentrație ce fac termodinamic posibilă germinarea și apoi creșterea cristalelor de bainită, deci apariția de microvolume cu conținut scăzut de carbon apar cu o probabilitate mult mai mare în zonele mai îndepărtate de formațiile de grafit. În imediata vecinătate a acestora, mențineri îndelungate la temperaturi ridicate (în vederea austenitizării) conduc la îmbogățirea austenitei în carbon.

Din compararea microstructurilor din fig. 4a și 5a, rezultă că acele de bainită inferioară se formează cu aceeași probabilitate în toată masa metalică, deci după mecanismul clasic, cunoscut, în timp ce acele de bainită superioară se formează de preferință în jurul filamentelor de grafit, deci în zone mai bogate în carbon. Aceasta pare să fie o confirmare a ipotezei formulată de autor într-o lucrare anterioară (7) conform căreia bainita inferioară se formează după mecanismul direct de transformare (faza

inițiatoare — ferita) iar bainita superioară, în funcție de conținutul de carbon al austenitei se formează după mecanismul invers (faza inițiatoare — cementita (8).

În probele tratate după regimul al doilea (călire-izotermă de la 750 — 800°C folosind caldul de la turnare) se observă fenomenul invers și anume bainita inferioară apare la început în jurul filamentelor de grafit (fig. 6a) iar bainita superioară în zone mai îndepărtate de acestea — Ținând seama de faptul că în această situație are loc la răcirea după turnare pînă la 750 — 800°C o altă distribuție a carbonului în austenită (zonele sărace în carbon se află în jurul grafitului) rezultă că ipoteza privitoare la fazele inițiatoare diferite ale celor două tipuri de bainită este justificată. O consecință directă a mecanismelor diferite de formare a celor două tipuri de



Fig. 5. Microstructura fontei austenitizată 2 ore la 900°C și menținută izoterm, 10 minute la 450°C.



a) 3 minute la 300°C.



b) 10 minute la 450°C.

Fig. 6. Microstructura fontei menținută izoterm la răcirea după solidificare.

bainită o constituie probabil și variația cantității de austenită netransformată precum și comportarea total diferită a acesteia la răcirea ulterioară transformării bainitice în funcție de temperatura de menținere izotermă

Cercetările efectuate conduc la ideea, că în fontele cenușii, datorită creșterii conținutului de carbon în masa metalică de bază în timpul austenitizării, bainita superioară se formează după mecanismul invers de transformare. Temperatura mai ridicată de menținere izotermă face posibilă formarea prin difuzie a germenilor de cementită (sau alte carburi). În acest fel scade conținutul de carbon al austenitei, ceea ce face ca termodinamic, la temperatura respectivă, transformarea să înainteze. În mod evident un rol deosebit de important îl au condițiile de încălzire în vederea austenitizării care reglind concentrația în carbon și elemente de aliere a austenitei influențează direct asupra mecanismului și cineticii transformării.

Concluzii

1. În fontele cenușii transformarea bainitică, indiferent de temperatura de menținere izotermă este incompletă; cantitatea de austenită transformată fiind cu atât mai mare cu cât subrăcirea este mai mare.
2. Transformarea bainitică este eterogenă, această eterogenitate fiind consecință a segregăției elementelor de aliere, în special cele carburigene.
3. O influență deosebită asupra mecanismului și cineticii transformării bainitice în fontele cenușii o au forma, mărimea și distribuția grafitului. La încălzire, existența grafitului liber conduce la o redistribuire a carbonului în austenită; concentrația în carbon a austenitei care este în primul rând determinată de condițiile de austenitizare, face ca în funcție și de temperatura de menținere izotermă, cele două forme morfologice ale bainitei — inferioară și superioară să se obțină prin descompunerea austenitei după mecanisme distincte — direct și invers.

*Catedra de metalurgie fizică, studiul metalelor și semiconductorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București*

BIBLIOGRAFIE

1. *** — Fonte de înaltă rezistență. Fonte aciculare obținute prin turnare și tratament termic.
2. Ștefănescu, D., M. Fonte speciale — Sinteză documentară, 1969
3. Deliry, J., Witenberger, N. Wiss, R Les mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie nr. 1, 1968
4. Florian, E., — A doua sesiune de comunicări științifice de tratamente termice, Referate și comunicări, CDPT, 1970, 45 — 50.
5. Braidwood, W., W. Foundry Trade Journal, 1949, 87, nr. 12.
6. Bogacev, I. N., Metallografia ciuguna Metallurghizdat, Moscova, 1962.
7. Florian E., Studii și cercetări de metalurgie — Institutul Politehnic București, nr. 3, 1973, 41 — 45.
8. Kinsman, K. R. Aaronson, A., Metallurgical transactions 1970, 1, nr. 5

Studies on the Mechanism and Kinetics of Isothermal Transformation of Austenite in Bainitic Range of Cr Mo Pearlitic Gray Cast Iron.

In this paper the experimental results of studies on the mechanism and kinetics of bainitic transformation in Cr Mo gray cast iron are shown. The kinetics curves of austenitic transformation at 300—450°C are presented. The form, size and distribution of graphite have a very important influence on the mechanism and kinetics of transformation. As a function of heating and isothermal maintaining conditions, they determine the austenitic transformation in bainite to occur *direct* or *inverse*.

C.Z. : 669,14,018

CONTRIBUȚII PRIVIND MECANISMUL ȘI CINETICA TRANSFORMĂRII MARTENSITICE ÎNTR-UN OȚEL AUSTENITIC*

SIMONA ZAMFIR

În lucrare se studiază mecanismul și cinetica transformării martensitice în oțelul austenitic 7NC180 deformat plastic la temperatura ambiantă și răcit în domeniul temperaturilor scăzute, prin studii de microscopie optică și electronică prin transmisie analiză magnetică, roentgenostructurală.

Studiile efectuate pînă în prezent au stabilit că transformarea martensitică în oțelurile austenitice crom nichel poate avea loc fie printr-o transformare spontană prin răcire sub punctul de transformare M_s , fie printr-o transformare combinată cu deformarea plastică la o temperatură ceva mai ridicată $M_s < T < M_d$.

Indiferent de modul în care se realizează transformarea, produsele acesteia sînt constituite din faza ϵ (hc) și α' (cvc).

Transformarea $\gamma - \alpha'$ în oțelurile austenitice inoxidabile are o serie de particularități care au îngreunat studiul mecanismului și ca urmare și al cineticii transformării austenitei din oțelurile Cr-Ni în martensită.

Una din cele mai actuale probleme ale teoriei transformării martensitice, se referă la natura locurilor de formare a germenilor și în legătură cu aceasta la imperfecțiunile structurale care apar în faza γ în cursul transformării, sub influența diferitelor acțiuni exterioare.

Prezența simultană a fazelor martensitice, ϵ , α' în aceste aliaje permite formularea a 2 posibilități în ceea ce privește succesiunea transformărilor și condițiile care le determină :

- a) austenita să se transforme, direct în α' împreună cu ϵ , deci reacția este $\gamma - \alpha' (\epsilon)$, faza ϵ fiind formată ca o consecință a tensiunii de deformare și a energiei defectelor de împachetare a austenitei netransformate;
- b) să se formeze între γ și α' în intericral lui ϵ adică succesiunea transformării să fie $\gamma - \epsilon - \alpha'$, ϵ fază intermediară.

Studii recente (1, 2, 3, 4, 5) deși au adus un aport important în explicarea transformării martensitice în oțelurile austenitice nu au putut da un răspuns categoric în ce măsură faza ϵ reprezintă o fază intermediară în transformarea austenitei în martensita α' .

Lucrarea de față are ca obiectiv urmărirea sistematică a transformărilor structurale care au loc într-un oțel austenitic Cr — Ni de tip 7NC180 sub influența deformării plastice efectuată cu diferite grade de reducere și a temperaturii.

* Manuscris predat redacției la data de 3 februarie 1977

Materiale și metodică de cercetare

Cercetările au fost efectuate pe un oțel 7NC180 etalonat într-un cuptor cu inducție de înaltă frecvență 70.000 Hz, a cărui compoziție chimică este dată în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
0,046	0,07	0,53	17,66	8,43	0,014	0,020

Lingoul forjat, strunjit, retopit în vid a fost laminat la cald la dimensiunile platbandelor de 7,5, 5, 3,75 min și apoi călitate de la 1050°C în apă (călire de punere în soluție).

Aceste platbande au fost deformate plastic prin laminare, la un laminor duo la temperatura ambiantă, în mai multe treceri, cu grade de reducere relativă totală de 20 %, 40 %, 50 %, 60 %. Pentru ca viteza de deformare să nu varieze sensibil, viteza de laminare a fost păstrată constantă (20 rot/min), iar gradul de reducere pe fiecare trecere a fost menținut în limite cât mai strinse (reducere absolută 0,05 — 0,1 min/trecere).

Ca medii de răcire s-au folosit apă rece (+ 20°C) zăpadă carbonică și alcool (—79°C) și azot lichid (— 196°C). Durata de menținere în fiecare mediu a fost de 60 minute. Răcirea în apă a avut ca scop menținerea stării de deformare, fără suprapunerea unor eventuale procese secundare, ce s-ar fi produs prin răcirea lentă în aer (în cursul laminării plat bandele se încălzeau peste temperatura ambiantă). Răcirile la —79°C și — 196°C au urmărit obținerea unor proporții crescînde de martensită.

Urmărirea influenței tratamentului termic asupra structurii oțelului deformat plastic a fost posibilă prin studii de microscopie optică și electronică prin analiză roentgenostructurală și analiză magnetică.

Proporția de austenită transformată ca urmare a tratamentului termic aplicat oțelului deformat a fost determinată prin două procedee :

a) cu difracție cu raze X pe un difractometru Dron 1, prin metoda intensității integrate (6).

b) în funcție de valoarea magnetizării de saturație folosind metoda descrisă în lucrarea (7). În acest scop s-au trasat curbele de magnetizare pe un permeamtru AEG-M₄, direcția cîmpului magnetic fiind paralelă cu direcția de laminare.

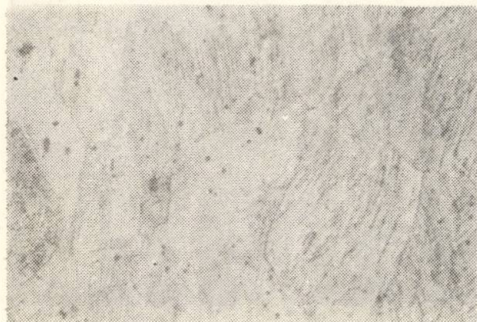
Cercetările microstructurale s-au efectuat pe probe prelevate transversal pe direcția de laminare, la un microscop optic Zeiss-Neophot și la un microscop electronic JEM7A.

Probele pentru microscopie optică au fost pregătite prin șlefuire mecanică, urmată de o polizare electrolitică într-o baie de acid sulfuric 40 % și acid ortofosforic 60 % la o tensiune de 12V. Atacul s-a executat electrolitic într-o soluție de 10 % acid oxal la o tensiune de 6V. Studiile de microscopie electronică s-au efectuat pe replici și pe folii prin transmisie.

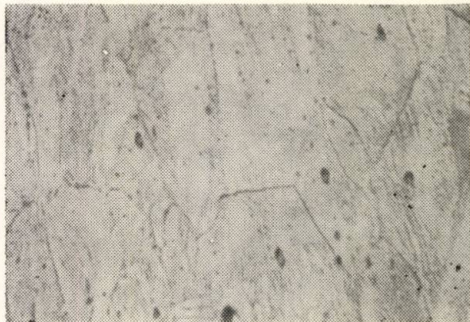
Rezultatele cercetărilor și interpretarea lor

Studiul la microscopul optic al probelor deformate plastic la temperatura ambiantă, urmată de un tratament termic de răcire sub 0°C , arată un prim efect al acestei subrăcirii și anume apariția unor constituenți aciculari de tip martensitic.

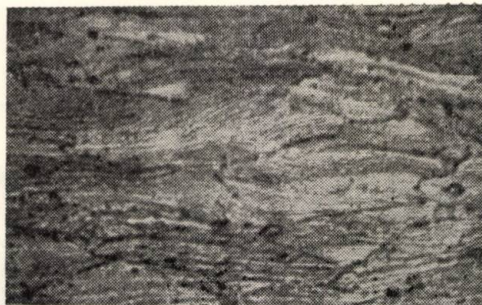
Din compararea microgرافیilor optice (fig. 1), se constată că prin creșterea gradului de reducere de la 20% la 60% și de subrăcire (de la -79°C la -196°C) are loc o creștere a cantității de martensită.



a) reducere relativă 20% răcit la -79°C , 250 : 1.



b) reducere relativă 40% răcit la -79°C , 250 : 1



c) reducere relativă 60% răcit la -196°C , 250 : 1.

Fig. 1. Evoluția microstructurii oțelului 7NC180 deformat cu diferite reduceri relative și răcit la diferite temperaturi.

Cercetările efectuate la microscopul electronic pe replici sau pe folii au confirmat existența unor constituenți de tip martensitic furnizând totodată și noi date legate de forma și distribuția lor.

Astfel după răcirea sub zero grade, la -79°C , a probelor deformate prealabil 20% se observă prezența a două tipuri de martensită: una în plăci și alta aciculară α' (fig. 2). Martensita α' apare în interiorul plăcilor de ϵ , având dimensiuni variabile.

După o deformare prealabilă cu grade mai mari de reducere și ulterioară răcire se observă o singură fază aciculară α' (fig. 3). Acele de martensită α' au aspect fragmentat, spart și curbat cu marginile ondulate datorită

rită preluării inegale a deformării plastice, numai în aceste porțiuni în care planele de alunecare sînt mai favorabil orientate în raport cu forța de deformare plastică.

În martensita α' se observă o densitate mare de dislocații și o absență completă a maclelor.

Studiile la microscopul electronic prin transparentă pune în evidență două moduri de aranjare a dislocațiilor : 1) dislocații dispuse în planele de alunecare așa cum se observă în micrografia din fig. 3 a a materialului

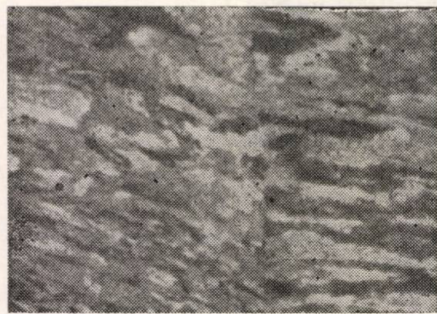


Fig. 2. Structura oțelului 7NC180 deformat plastic la temperatura de 25°C cu o reducere relativă de 40 % și răcit la -79°C 100.000:1.



Fig. 3. Structura oțelului 7NC 180 deformat plastic la temperatura de 25°C cu o reducere relativă de 40 % și răcit la -79°C, 50.000:1.

deformat cu o reducere relativă 40% la temperatura de 25° și răcit la temperatura de -79°; 2) regiuni cu structură celulară de dislocații care apar în special în probele deformate cu grade mari de reducere și temperaturi foarte scăzute (-196°C) de răcire (fig. 4).



a)



b)

Fig. 4. Microstructura oțelului 7NC180 deformat plastic la temperaturi de 25°C cu o reducere plastică la temperaturi de 25°C cu o reducere relativă de 60% și răcit la -196°C. 10.000:1(a); 50.000 (b)

Difracția cu electronii pe folii a permis identificarea fazelor prezente, precum și determinarea parametrilor cristalografici (tabela 2). Astfel în probele deformate prealabil cu grade mici de reducere după răcire la temperaturi scăzute (-79°C, -196°C) se constată prezența a două tipuri de martensită : ϵ — hexagonal compacte și α' —cvc.

Martensita ϵ nu a fost observată la grade mari de deformare. Este posibil ca martensita α' să germineze preferențial în zonele cu această structură, adică cu defecte de împachetare.

În general, instabilitatea austenitei nu este suficientă pentru ca forța de deformare să poată crea singură numeroși germeni de fază α' , prin transformarea directă $\gamma - \alpha'$. Dacă energia defectelor este destul

Tabelul nr. 2

F. za	Starea materialului	hkl	parametrii fazei (Å)
martensita ϵ	deformat plastic la temperatura de 25°C cu o reducere relativă de 20 %	10 : 1	a = 2,55
		10 : 0	c = 4,078
		10.2	
martensita α'		110	a = 2,870

de scăzută, ea poate ușura formarea fazei ϵ prin simpla alunecare a dislocațiilor disociate. Această fază ϵ se transformă mai ușor în faza α' decât austenita. Ulterior cristalele de fază α' pot juca rolul de germeni în transformarea directă $\gamma - \alpha'$, dacă instabilitatea austenitei este suficientă sau dacă tendințele de deformare cresc.

Martensita α' formată din faza ϵ este mai fină. Deci la răcire la -79°C și -196°C a probelor deformate plastic cu grade mici de reducere transformarea austenitei în martensită are loc prin intermediul fazei ϵ adică $\gamma - \epsilon - \alpha'$, în timp ce la grade mari de deformare transformarea este $\gamma - \alpha'$.

În ceea ce privește cinetica transformării austenitei în martensită, proporția de austenită transformată depinde atât de temperatura de menținere cât și de ecrisajul prealabil. Astfel rezultatele obținute prin analiza difrac-tometrică și prezentate grafic în fig. 5 arată în primul rînd, că pînă la grade de reducere relativă de 40 %, indiferent de temperatura de răcire ulterioară, are loc o creștere continuă a cantității de martensită. La grade mai mari de deformare această creștere are loc numai pentru temperatura de răcire de -79°C la temperaturi mai mici transformarea fiind inhibată.

Diminuarea tendinței de formare a martensitei nu poate fi explicată decât prin stabilizarea austenitei, respectiv prin aceea că defectele introduse prin deformare cu grade mari de reducere sau prin folosirea de tem-

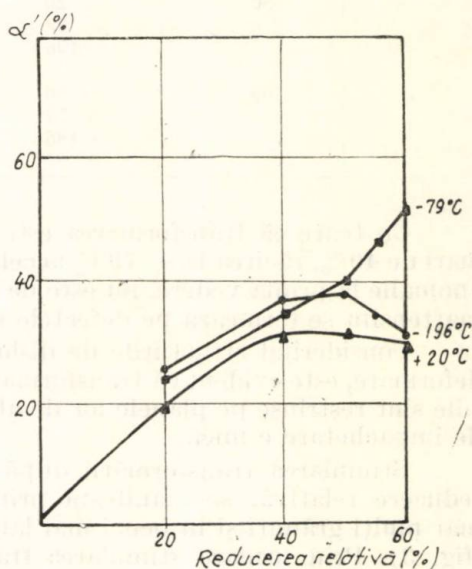


Fig. 5. Procentul de fază α format ca urmare a răcirii oțelului deformat plastic la temperaturi de 25°C cu diferite reduceri relative.

peraturi foarte coborîte de răcire fac imposibilă creşterea coerentă a martensitei. În acest caz embrionii îşi pierd coerenţa şi încetează să crească înainte să fi atins dimensiunile critice la care să poată intra în acţiune mecanismul atemal al transformării.

După cum rezultă din datele tabelului 3 creşterea cantităţii de martensită formată ca urmare a scăderii temperaturii de la $+20^{\circ}\text{C}$ la -79°C sau -196°C după deformare cu 20% sau 40% este totuşi destul de mică. Astfel procentul suplimentar de martensită format numai ca urmare a răcirii la temperatura de -79°C nu depăşeşte decît cu 6% pe cel format la temperatura ambiantă, la acelaşi grad de reducere.

Tabelul nr. 3

Parametrii de tratament		M · 10 ⁻⁵ A/m	Proporţiia de fază %
reducere relativă %	temperatura de răcire °C		
20	+20	2,4	21,5
	-79	2,55	23,1
	-196	2,8	25,2
40	+ 20	3,58	32,6
	- 79	3,8	34
	-196	4,05	36,6
50	+ 20	3,58	31,96
	- 79	4,37	39,017
	-196	4,22	37,678
60	+ 20	3,42	30,8
	- 79	5,8	53
	-196	3,44	31,6

Cu toate că transformarea este inhibată la grade de deformare mai mari de 40%, răcirea la -79°C , accelerează formarea martensitei. Această anomalie la prima vedere, nu este de fapt decît o confirmare a faptului că martensita se formează pe defectele structurale.

Considerînd structurile de dislocaţii existente în aceste aliaje după deformare, este evident că transformarea este simulată atunci cînd dislocaţiile sînt restrînse pe planele lor de alunecare, deci cînd energia defectelor de împachetare e mică.

Stimularea transformării după deformare prealabilă pînă la 40% reducere relativă, se manifestă prin formarea acelor de martensită în mai mulţi grăunţi şi în benzi mai late care conţin mai multe ace paralele (fig. 3). Prin urmare stimularea transformării martensitice are loc prin creşterea numărului de germeni după o deformare prealabilă.

Cum energia defectelor de împachetare se micşorează cu scăderea temperaturii, transformarea martensitică va fi favorizată de mărirea gradului de subrăcire.

După deformări cu reduceri relativ mari se observă puţine ace de martensită α (fig. 4). Aceasta se datoreşte scăderii numărului de germeni

Tabelul nr. 4

Parametrii de tratament termomecanic		$D \cdot 10^6$ cm	$\frac{\Delta a}{a} 10^3$	$\rho \cdot 10^{11}$ cm ⁻²	$\frac{1}{\sqrt{D}}$ cm ^{-1/2}	α' (%)
reducere relativă (%)	temperatura de răcire (°C)					
20	+ 20	8,20	0,0370	0,0132	0,3492	19,7
	- 79	8,15	0,1418	0,1940	0,3502	23,2
	-196	6,30	0,1550	0,2318	0,3984	24,1
40	+ 20	5,9	0,206	0,4095	0,4116	33,3
	- 79	4,94	0,2612	0,6583	0,4494	34,3
	-196	4,82	0,292	0,8227	0,4454	36,4
60	+ 20	5,09	0,312	0,9393	0,4432	30,102
	- 79	4,69	0,483	2,2512	0,4617	52,7
	-196	4,66	0,587	3,3250	0,4632	31,4

după deformări mari, datorită relaxării cîmpului de tensiuni și distrugerii barierelor Cottrell-Lomer-

Formarea unei structuri celulare nu stimulează transformarea iar stabilizarea austenitei este asociată cu densități mari de dislocații.

În concordanță cu rezultatele prezentate anterior, ca urmare a studiilor efectuate prin analiză difrac-tometrică după răcire la - 79°C și -196°C a probelor deformate pre-alabil cu diferite grade de reducere se constată o creștere a densității de dislocații și o micșorare a dimensiunilor domeniilor de dispersie coerentă (fig. 6).

Valorile mici obținute pentru tensiunile de ordinul II, sînt o confirmare a fenomenului de relaxare care au loc și care au condus la o distribuție celulară a dislocațiilor constatată prin studiile efectuate la microscopul electronic pe folii.

Cercetările efectuate privitoare la natura, mecanismul și cinetica transformărilor structurale care au loc în oțelul 7NC180 prin deformare plastică la temperatura ambiantă și ulterioară răcire la temperaturi cobo-rite, au condus la următoarele con-cluzii :

1) Deformarea plastică prin laminare la temperatura ambiantă are ca efect o transformare parțială a austenitei în martensită, iar răcirea

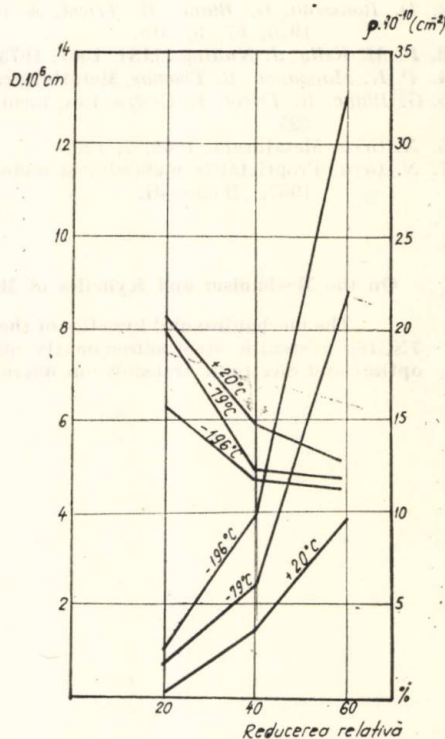


Fig. 6. Variația valorilor elementelor de substructură cu reducerea relativă pentru diferite temperaturi de răcire.

ulterioară la -79°C și -196°C determină creșterea suplimentară a cantității de martensită.

2) În cazul în care gradul de reducere la deformarea plastică este sub 40%, transformarea austenitei în martensită are loc prin intermediul fazei intermediare ϵ la grade de deformare plastică mai mari neconstatându-se prezența fazei intermediare ϵ .

3) Transformarea $\gamma - \alpha'$ este sensibil influențată de configurația structurii de dislocații; o distribuție a dislocațiilor în planele de alunecare, specifică gradelor mici de deformare și temperaturii coborâte de răcire, favorizează transformarea care are loc prin intermediul fazei ϵ , respectiv pe schema $\gamma - \epsilon - \alpha'$, pe cînd o distribuție celulară produsă prin aplicarea de grade mari de reducere — frînează transformarea, care are loc direct, după schema $\gamma - \alpha'$.

*Catedra de metalurgie fizică studiul metalelor și semiconductorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București*

BIBLIOGRAFIA

1. M. Grumbach, G. Henry, A. Mercier, P. Rable, *Revue de Metallurgie*, 1971, 68, 1, 245.
2. D. Rousseau, G. Blanc, R. Tricot, A. Guenstier, *Les mem. scient. de la revue de et.*, 1970, 67, 5, 315.
3. P. M. Kelly, J. Nutting, *JISI*, 1961, 1973, 3, 199.
4. P. K. Manganon, B. Thomas, *Metallurgical Transactions*, 1970, 1, 6, 1577.
5. G. Blanc, R. Tricot, R. Costro, *Les. mem. scient. de la revue de metallurg.*, 1973, 70, 718, 527.
6. N. Geru, *Metalurgia*, 1969, 2, 128.
7. N. Geru, *Proprietățile metalelor și metode fizice de control*. Ed. didactică și pedagogică, 1967, București.

On the Mechanism and Kynetics of Martensitic Transformation in Austenitic Steel

The mechanism and kynetics of the martensitic transformation in the cold-worked 7NC180 austenitic steel subsequently quenched at low temperatures were studies by optical and electronic transmission microscopy, magnetic analysis and X-Ray analysis.





Tiparul executat la „I. P. Informația” c. 7265

40 480

100

100

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE—METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“, и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут публиковаться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института:

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY—METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the folwing address

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE—MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuent les anciens periodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnamants est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)**

1977 DEC 9

Lei 20

F 1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE — METALURGIE

**TOMUL XXXIX NUMĂRUL 3 ANUL 1977,
IULIE — SEPTEMBRIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL: Academician *Radu Voinea*

MEMBRII: Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenițescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Călin Sergiu* (secretar științific); Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor: Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București,
Splaiul Independenței 313. Cod 77206. Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
Telex: 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA

Sumar



MATEMATICĂ

M. Blumenfeld

Numerical Method Based on Bordering Functions 3

V. Mihăilescu

Asupra extinderii conexiunii afine la spațiul proiectiv cuaternionie 11

FIZICĂ

E. Sofron, Cornelia Moțoc, Maria Honciuc, Iuliana Cuculescu, I. Baci

Studiul unor proprietăți la interfața semiconductor-cristal lichid 17

CHIMIE

Rodica Vilcu, St. Perişanu

Criterii de clasificare sistematică a calorimetrelor 25

Elena Jercan, M. Novac

Separarea și dozarea microelementelor conținute în premixuri 29

INGINERIE CHIMICĂ

Corneia Bejan, Ligia Stoica, Ileana Niculescu, Rodica Cătuneanu, C. Oniciu, N. Cătănescu, G. Cotolan

Controlul purității solvenților de uz electronic privind prezența urmelor de Cl^- prin metode spectrofotometrice. Nota II 33

Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, D. Geană Olga Iulian

Rezistența la coroziune în apa de mare a oțelurilor W2A și W4A 39

Aurelia Dinescu, Viorica Cîmpu, Th. Bădescu, Ileana Săveanu

Studiu comparativ al proprietăților unor silico-aluminați bruți și îmbunătățiți pentru industria ceramică 47

L. Floru, C. Tăbărășanu-Mihăilă, Fl. Urseanu

1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantrachinonă, colorant de dispersie pentru fibre poliesterice 55

Margareta Tomescu, D. Oancea, Ioana Demetrescu

Reacții de formare a complexelor N-vinil carbazolului 61

Sanda Fătu, Marieta Brezeanu, Melania Guțul

Descompunerea termică a unor combinații complexe binucleare ale $ZnCl_2$ și $NiCl_2$ cu hidrazină. 65

Carmen Ambruș, Nely Demian

Studii spectrofotometrice ale unor complecși ai $Pd(II)$ cu derivați monosubstituiți ai tioureei. 69

METALURGIE

Fl. Oprea, Rodica Roman

Considerații privind mecanismul oxidării sulfurii de cupru solide 73

Maria Petrescu

Contribuții la stabilirea fazelor intermediare din diagrama de echilibru $Cu-Zr$ 79

V. Brabie

Some Considerations on the Interaction of the Air Bubbles with Molten Steels Part. I 91

C. Dumitrescu

Cercetări privind influența zirconiului asupra structurii aliajelor $Al-Fe$ în stare turnată 105

C.Z.: 518.12:62

NUMERICAL METHOD BASED ON BORDERING FUNCTIONS*

M. BLUMENFELD

A function $f(x)$ may be replaced, if $f'''(x) \neq 0$, by two bordering functions, satisfying the conditions $\Phi_\alpha(x) > f(x)$ and $\Phi_\beta(x) < f(x)$. Applied to approximating roots of equations or to numerical integration, two values are obtained, bordering the accurate value.

1. Bordering-functions

1.1. Many problems of numerical computation are carried out by replacing a given function $f(x)$, difficult to be handled, by a function $\Phi(x)$, having a simpler shape and, hence, easier to be worked. Thus, one obtains an approximate solution, which must be accompanied by an estimation of the error, sometimes difficult to be obtained.

If, instead of one function $\Phi(x)$, two functions — satisfying the conditions $\Phi_\alpha(x) > f(x)$ and $\Phi_\beta(x) < f(x)$ — are used, two solutions may be obtained, one greater, the other smaller than the accurate result.

1.2. Let be a function $f(x)$, continuous on the interval (a, b) , on which

$$f'''(x) \neq 0. \quad (1)$$

A second degree parabola is chosen as replacing function

$$\Phi(x) = Ax^2 + Bx + C. \quad (2)$$

The coefficients A , B and C , may be obtained by imposing three conditions. Two of them are obvious: $f(x)$ and $\Phi(x)$ have to be coincident at the ends of the interval (a, b)

$$\Phi(a) = f(a) = f_a \quad (I)$$

$$\Phi(b) = f(b) = f_b \quad (II)$$

The third condition will be derived as the equality of the first derivatives at the ends of the interval, namely

* Manuscript received 28 May 1977

$$\Phi'_\alpha(a) = f'(a) = f'_a \quad (\text{III, a})$$

or

$$\Phi'_\beta(b) = f'(b) = f'_b. \quad (\text{III, b})$$

By applying (I), (II) and (III, a), then (I), (II) and (III, b), two functions are obtained, given by

$$\Phi_\alpha(x) = \frac{1}{h^2} \{ (f_b - f_a - hf'_a)x^2 + [(a+b)hf'_a - 2a(f_b - f_a)]x + (b^2 - 2ab)f_a + a^2f_b + abhf'_a \} \quad (3)$$

$$\Phi_\beta(x) = \frac{1}{h^2} \{ (f_a - f_b + hf'_b)x^2 + [2b(f_b - f_a) - h(a+b)f'_b]x + b^2f_a + (a^2 - 2ab)f_b + abhf'_b \}, \quad (4)$$

where

$$h = b - a. \quad (5)$$

Let be

$$\delta_\alpha(x) = f(x) - \Phi_\alpha(x) \quad (6)$$

$$\delta_\beta(x) = f(x) - \Phi_\beta(x) \quad (7)$$

the differences between the given function $f(x)$ and the replacing functions. On the interval (a, b) , the following relations may be written

$$\delta_\alpha(x) \cdot f'''(x) < 0 \quad (8)$$

$$\delta_\beta(x) \cdot f'''(x) > 0 \quad (9)$$

Fig. 1 illustrates these two relations for $f'''(x) > 0$ (fig. 1, a) and $f'''(x) < 0$ (fig. 1, b), respectively.

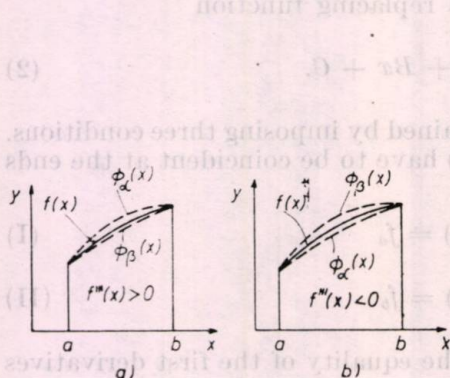


Fig. 1 Bordering functions $\Phi_\alpha(x)$ and $\Phi_\beta(x)$ for $f'''(x) > 0$ (fig. 1, a) and $f'''(x) < 0$ (fig. 1, b).

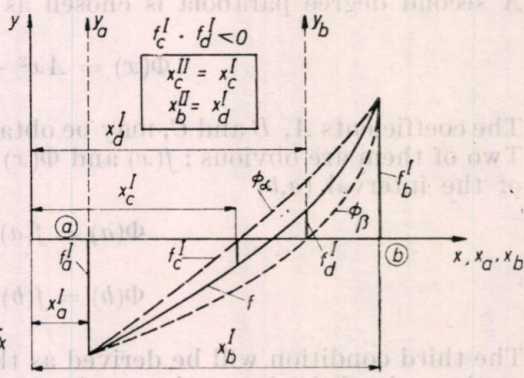


Fig. 2 The initial values for the second iteration, when $f_c^I \cdot f_d^I < 0$.

1.3. Two functions similar to (2), with the condition of equality of the second derivative at the ends of the interval, have been used in [1], for the numerical computation of the straight beams.

2. Approximating roots of equations

2.1. Let be an equation of the form

$$f(x) = 0$$

and $f(a) < 0$, $f(b) > 0$ (Fig. 2), whose root in the interval (a, b) is looked for. If we substitute $f(x)$ by two functions of type (2), $\Phi_\alpha(x)$ and $\Phi_\beta(x)$, respectively, the problem can be reduced to the computation of the roots of two second degree equations, given by (3) and (4), respectively. These two roots, x_c and x_d (Fig. 3), will limit closer the root of $f(x) = 0$. If the same computation is repeated, beginning from c and d , two values of x will be obtained, which are the superior and inferior boundaries of the accurate solution. The computation is strongly convergent; usually, 3 iterations are enough to limit the root up to 7–8 accurate figures.

2.2. The coefficients A, B, C of eq. (2) are simplified, if the y axis is translated twice: for $\Phi_\alpha(x)$, by choosing the origin in a (Fig. 3), we obtain from (3) and (4)

$$A_\alpha = \left(\frac{f_b - f_a}{h} - f'_a \right) \frac{1}{h}; \quad B_\alpha = f'_a; \quad C_\alpha = f_a, \quad (10)$$

and for $\Phi_\beta(x)$, with the origin in b ,

$$A_\beta = \left(\frac{f_b - f_a}{h} - f'_b \right) \frac{1}{h}; \quad B_\beta = f'_b; \quad C_\beta = f_b, \quad (11)$$

where $h = b - a$ and supposing that f'_a and f'_b have finite values.

The roots x_c and x_d may be obtained, by performing the operations pointed out in Table 1; these relations were obtained, after some transformations, by solving the equation

$$Ax^2 + Bx + C = 0.$$

2.3. A computation example is given in Table 2. The first iteration is completely worked out; only the final results have been given for the second and third iterations. It is worth mentioning, that the accuracy of the results goes up to 9 figures and $f(x_c^{\text{III}}) = -3.337 \cdot 10^{-7} < 0$, $f(x_d^{\text{III}}) = 7.24 \cdot 10^{-8} > 0$. The computation has been carried out with a minicomputer, 10 figures from the 13 used in the working register, being displayed.

2.4. It is wisely to admit at the end of an iteration

$$x_c < x_d.$$

Table 1

Φ_α	Φ_β
$h = x_b - x_a$	
$f_a = f(x_a)$	$f_b = f(x_b)$
$K_1 = \frac{hf'(x_a)}{f_a}$	$K_3 = \frac{hf'(x_b)}{f_b}$
$K_2 = 1 + K_1 - \frac{f_b}{f_a}$	$K_4 = 1 - K_3 - \frac{f_a}{f_b}$
$x_c = x_a + h \frac{\sqrt{K_1^2 + 4K_2} + K_1}{2K_2}$	$x_d = x_b - h \frac{\sqrt{K_3^2 + 4K_4} - K_3}{2K_4}$

Table 2

$f(x) = 2x^5 + 5x^4 + 20x^3 + 3x - 120$ $f'(x) = 10x^4 + 20x^3 + 60x^2 + 3$	
I	$h = x_b^I - x_a^I = 2$
$x_a^I = 0$	$x_b^I = 2$
$f_a = -120$	$f_b = 190$
$K_1 = -0.05$	$K_3 = 5.926315789$
$K_2 = -7.6/3$	$K_4 = 4.294736842$
$x_c^I = 1.236979877$	$x_d^I = 1.606382416$
$f_c^I = -47.81844817$	$f_d^I = 105.8435328$
II	$h = x_b^{II} - x_a^{II} = 0.369402539$
$x_a^{II} = x_c^I = 1.236979877$	$x_b^{II} = x_d^I = 1.606382416$
$x_c^{II} = 1.526377023$	$x_d^{II} = 1.529169728$
III	$h = x_b^{III} - x_a^{III} = 0.002792705$
$x_a^{III} = x_c^{II} = 1.526377023$	$x_b^{III} = x_d^{II} = 1.529169728$
$x_c^{III} = 1.528557462$	$x_d^{III} = 1.528557463$

For the computation given in Table 2, the values of x_c are in the left column, while for Table 3 they are in the right column.

2.5. If the hypothesis (1) is not respected, therefore the sign of $f'''(x)$ changes within the interval (a, b) , it is possible (but not necessary)

that $\Phi_a(x)$ and $\Phi_b(x)$ will be found on the same side of $f(x)$. Such cases may be solved, without difficulties, by choosing for the next iteration the values given in Fig. 3 and 4 or in flow-chart (Fig. 5). The example given in Table 3 represents the most disadvantageous case, because $f(x)$ and $f'''(x)$ vanish in the same point ($x = 3$), while $x_a = 2$ and $x_b = 4$. Three iterations have been worked out in Table 3 (it is adequate to compare with the flow-chart). The last iteration gives the accurate result ($x = 3$), for both functions $\Phi_a(x)$ and $\Phi_b(x)$.

Table 3

$f(x) = 2x^5 - 15x^4 + 729$ $f'(x) = 10x^4 - 60x^3$	
I $h = x_b^I - x_a^I = 2$	
$x_a^I = 2$ $f_a = 553$ $K_1 = -1.157323689$ $K_2 = 1.764918624$	$x_b^I = 4$ $f_b = -1063$ $K_3 = 2.408278457$ $K_4 = -0.8880526811$
$x_d^I = 2.986329706$ $f_d^I = 11.02248156$	$x_c^I = 2.976321387$ $f_c^I = 19.02829892$
II $h = x_b^{II} - x_a^{II} = 1.013670294$	
$x_a^{II} = x_d^I = 2.986329706$ $f_a = 11.02248156$ $K_1 = -73.81189222$ $K_2 = 23.62737096$	$x_b^{II} = x_b^I = 4$ $f_b = -1063$ $K_3 = 1.0220600166$ $K_4 = -0.2102309452$
$x_d^{II} = 3.000003817$ $f_d^{II} = 0.0030916461$	$x_c^{II} = 2.999421722$ $f_c^{II} = 0.4683149133$
III $h = x_b^{III} - x_a^{III} = 0.000582095$	
$x_a^{III} = x_c^{II} = 2.999421722$ $f_a = 0.4683149133$ $K_1 = -1.006406514$ $K_2 = 0.0001951257$	$x_b^{III} = x_d^{II} = 3.000003817$ $f_b = -0.0030916461$ $K_1 = 152.5071546$ $K_2 = -0.029625125$
$x_e^{III} = 3$	$x_c^{III} = 3$

2.6. A programme based on the given method, has been written in FORTRAN language. The programme have to be runned in DOUBLE PRECISION.

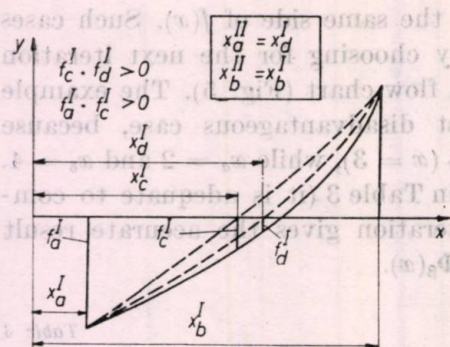


Fig. 3 The initial values for the second iteration, when $f_c^I \cdot f_d^I > 0$, and $f_a^I \cdot f_c^I > 0$.

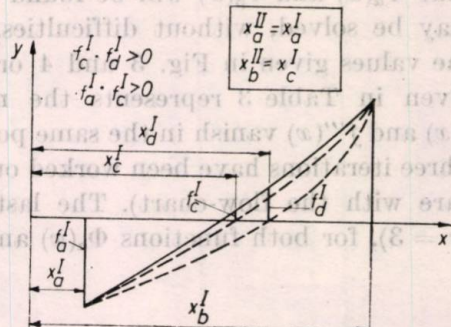


Fig. 4 The initial values for the second iteration, when $f_c^I \cdot f_d^I > 0$ and $f_a^I \cdot f_c^I < 0$.

3. Numerical Integration

3.1. Let be

$$F = \int_a^b f(x) dx. \quad (12)$$

If $f(x)$ is replaced by $\Phi_\alpha(x)$ /eq. (3)/ and $\Phi_\beta(x)$, respectively, and the integrations are performed, one obtains

$$F_\alpha = \frac{h}{6} (4f_a + 2f_o + f'_a h) \quad (13)$$

$$F_\beta = \frac{h}{6} (2f_a + 4f_b + f'_b h). \quad (14)$$

Then, the arithmetic mean

$$F_M^0 = \frac{F_\alpha + F_\beta}{2} = \frac{h}{12} [6(f_a + f_b) + (f'_a - f'_b)h], \quad (15)$$

may be considered as the value of the integral, if f'_a and f'_b have finite values.

3.2. Suppose two adjacent and equal intervals, 1—2 and 2—3 (Fig. 6); the value of the integral on the interval 1—3, using eq. (15) is given by

$$F_M = F_{M,12}^0 + F_{M,23}^0 = \frac{h}{12} [6(f_1 + f_2) + (f'_1 - f'_2)h] + \frac{h}{12} [6(f_2 + f_3) + (f'_2 - f'_3)h] \\ F_M = \frac{h}{2} \left[f_1 + 2f_2 + f_3 + \frac{(f'_1 - f'_3)h}{6} \right] \quad (16)$$

where

$$h = \frac{x_3 - x_1}{2} \quad (17)$$

Equation (16) includes a member representing the trapezoid formula, corrected by a member directly proportional to the difference of the first derivatives at the ends of the interval (1,3).

3.3. If a computation is carried out using eq. (16) and Simpson's formula

$$F_s = \frac{h}{3} (f_1 + 4f_2 + f_3), \quad (18)$$

the accurate result F will be between F_M and F_s .

3.4. The equations (16) and (18) give accurate results for the integration of the third degree polynomials. If as the result of the computation is considered

$$F_B = \frac{4F_M + F_s}{5} = \frac{h}{15} [7f_1 + 16f_2 + 7f_3 + (f'_1 - f'_3)h], \quad (19)$$

it is accurate for the five degree polynomials. In the same time, one may estimate the bordering errors, as

$$E_M = F_B - F_M \quad (20)$$

$$E_s = F_B - F_s = -4E_M \quad (21)$$

Example 1. Let be

$$f(x) = 6x^5 - 10x^4 + 8x^3 + 9x^2 - 2x + 1.$$

The accurate integral of $f(x)$, between $x_1 = 0$ and $x_3 = 2$, is

$$F = \int_0^2 f(x) dx = 54.$$

In order to apply the above mentioned formulas, we have to compute

$$h = \frac{x_3 - x_1}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

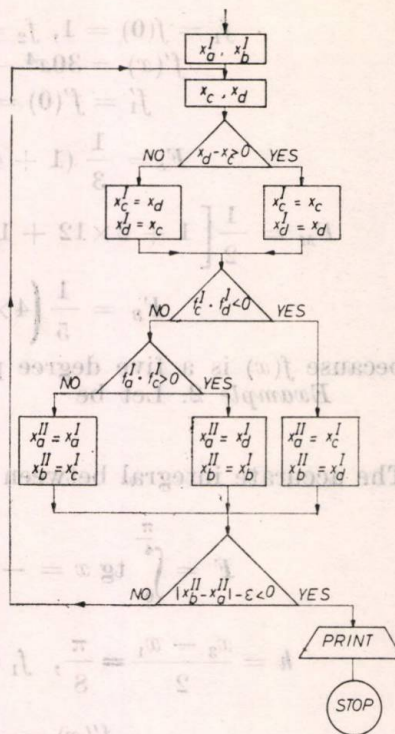


Fig. 5 Flow-chart for the computation of a root of an equation.

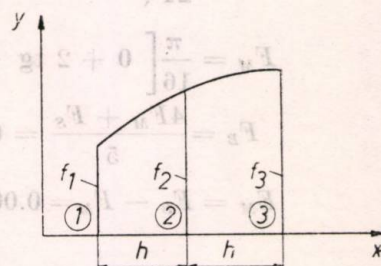


Fig. 6 Variation of $f(x)$ on two adjacent and equal intervals.

$$f_1 = f(0) = 1, f_2 = f(1) = 12, f_3 = f(2) = 129$$

$$f'(x) = 30x^4 - 40x^3 + 24x^2 + 18x - 2$$

$$f'_1 = f'(0) = -2, f'_3 = f'(2) = 290$$

$$F_S = \frac{1}{3} (1 + 4 \times 12 + 129) = \frac{178}{3} > F$$

$$F_M = \frac{1}{2} \left[1 + 2 \times 12 + 129 + \frac{(-2 - 290) \times 1}{6} \right] = \frac{158}{3} < F$$

$$F_B = \frac{1}{5} \left(4 \times \frac{158}{3} + \frac{178}{3} \right) = 54 = F,$$

because $f(x)$ is a five degree polynomial.

Example 2. Let be

$$f(x) = \operatorname{tg} x.$$

The accurate integral between $x_1 = 0$ and $x_3 = \frac{\pi}{4}$, is

$$F = \int_0^{\frac{\pi}{4}} \operatorname{tg} x = -\ln(\cos x) \Big|_0^{\frac{\pi}{4}} = 0.3465735903.$$

$$h = \frac{x_3 - x_1}{2} = \frac{\pi}{8}, f_1 = 0, f_2 = \operatorname{tg} \frac{\pi}{8}, f_3 = \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} = 1$$

$$f'(x) = \frac{1}{\cos^2 x}, f'_1 = 1, f'_3 = 2$$

$$F_S = \frac{\pi}{24} \left(0 + 4 \operatorname{tg} \frac{\pi}{8} + 1 \right) = 0.347781408 > F$$

$$F_M = \frac{\pi}{16} \left[0 + 2 \operatorname{tg} \frac{\pi}{8} + 1 + \frac{(1-2)\pi}{48} \right] = 0.346159779 < F$$

$$F_B = \frac{4F_M + F_S}{5} = 0.3464841048$$

$$E_M = F_B - F_M = 0.00032, E_S = F_B - F_S = -0.00128 = -4E_M$$

Strength of Materials Department

Polytechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. M. Blumenfeld, Calculul barelor cu calculatoare numerice, Editura Tehnică, București, 1975.
2. M. Salvadori, M. Baron, Metode numerice în tehnică, Editura Tehnică, București, 1972.

Metodă numerică bazată pe funcții limitatoare

O funcție oarecare $f(x)$ poate fi înlocuită cu două funcții limitatoare, care satisfac condițiile $\Phi_\alpha(x) > f(x)$ și $\Phi_\beta(x) < f(x)$, dacă pe intervalul dat $f'''(x) \neq 0$. Calculând rădăcinile unei ecuații sau integrând numeric o funcție, se obțin două valori care mărginesc valoarea exactă.

C.Z.: 513.72

ASUPRA EXTINDERII CONEXIUNII AFINE LA SPAȚIUL PROIECTIV CUATERNIONIC*

VIOREL MIHĂILESCU

Pornind de la un rezultat [4] care stabilește că o conexiune afină $\Gamma_{\beta\gamma}^\alpha$ pe spațiul proiectiv cuaternionic P_n^Q se descompune în conexiunea sa contractată $\Gamma_\beta = \Gamma_{\alpha\beta}^\alpha$ și tensorul $Q_{\beta\gamma}^\alpha$, autorul găsește condițiile de extindere a unei conexiuni afine pentru care $Q_{\beta\gamma}^\alpha = 0$ apoi dă o clasă de conexiuni afine raționale ce îndeplinesc aceste condiții

Pornind de la faptul că o conexiune afină $\Gamma_{\beta\gamma}^\alpha$ pe spațiul proiectiv cuaternionic P_n^Q se descompune în conexiunea contractată $\Gamma_\beta = \Gamma_{\alpha\beta}^\alpha$ și tensorul $Q_{\beta\gamma}^\alpha$ [4], extinderea sa la tot spațiul se reduce la extinderea acestor funcții. În lucrarea de față vom găsi condițiile de extindere a conexiunii afine pentru care conexiunea cuaternionică atașată este nulă, apoi vom da o clasă de conexiuni afine raționale ce pot fi extinse la tot spațiul proiectiv cuaternionic.

1. Se știe că spațiul proiectiv cuaternionic P_n^Q poate fi acoperit cu $n+1$ vecinătăți $V_1, V_2, \dots, V_{n+1}$, legătura între coordonatele punctelor comune, să zicem lui $V_{n+1}(z^1, z^2, \dots, z^n)$ și $V_1(z'^1, z'^2, \dots, z'^n)$ făcându-se prin formulele:

$$z'^1 = (z^1)^{-1}, \quad z'^h = z^h (z^1)^{-1} \quad (h > 1) \quad (1)$$

iar între coordonatele punctelor comune lui V_{n+1} și $V_l (1 < l \leq n)$ prin formule analoage cu acestea ce se obțin schimbînd rolul variabilei cuaternionice z^1 cu variabila cuaternionică z^l

Trecînd la coordonatele reale $x^1, x^2, \dots, x^{4n}$ unde:

$$z^h = x^{4h-3} + ix^{4h-2} + jx^{4h-1} + kx^{4h}$$

$$z'^h = x'^{4h-3} + ix'^{4h-2} + jx'^{4h-1} + kx'^{4h}$$

legătura între coordonatele reale ale punctelor comune vecinătății $V_{n+1}(x^1, x^2, \dots, x^{4n})$ și $V_1(x'^1, x'^2, \dots, x'^{4n})$ este dată de formulele :

$$x'^1 = \frac{x^1}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}; \quad x'^{4h-3} = \frac{x^1 x^{4h-3} + x^2 x^{4h-2} + x^3 x^{4h-1} + x^4 x^{4h}}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}$$

$$x'^2 = \frac{-x^2}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}; \quad x'^{4h-2} = \frac{-x^2 x^{4h-3} + x^1 x^{4h-2} - x^4 x^{4h-1} + x^3 x^{4h}}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}$$

$$(h > 1) \quad (1')$$

$$x'^3 = \frac{-x^3}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}; \quad x'^{4h-1} = \frac{-x^3 x^{4h-3} + x^4 x^{4h-2} + x^1 x^{4h-1} - x^2 x^{4h}}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}$$

$$x'^4 = \frac{-x^4}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}; \quad x'^{4h} = \frac{-x^4 x^{4h-3} - x^3 x^{4h-2} + x^2 x^{4h-1} + x^1 x^{4h}}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2}$$

Pe parcursul lucrării vom considera că literele latine $l, h, s, \dots$ iau valori de la 1 la n iar cele grecești $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ de la 1 la $4n$.

Să considerăm următorii cuaternioni :

$$\frac{\partial x'^\alpha}{\partial z^l} = \frac{\partial x'^\alpha}{\partial x^{4l-3}} + i \frac{\partial x'^\alpha}{\partial x^{4l-2}} + j \frac{\partial x'^\alpha}{\partial x^{4l-1}} + k \frac{\partial x'^\alpha}{\partial x^{4l}} \quad (2)$$

$$\Gamma_l = \Gamma_{4l-3} + i \Gamma_{4l-2} + j \Gamma_{4l-1} + k \Gamma_{4l} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \ln \Delta}{\partial z^l} = \frac{\partial \ln \Delta}{\partial x^{4l-3}} + i \frac{\partial \ln \Delta}{\partial x^{4l-2}} + j \frac{\partial \ln \Delta}{\partial x^{4l-1}} + k \frac{\partial \ln \Delta}{\partial x^{4l}} \quad (4)$$

unde Δ este determinantul funcțional al transformărilor de coordonate. Cuaternionii (2) în cazul transformării (1') se exprimă astfel :

$$\frac{\partial x'^{4h-3}}{\partial z^l} = \bar{v}_l^h z^1; \quad \frac{\partial x'^{4h-1}}{\partial z^l} = \bar{v}_l^h j z^1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial x'^{4h-2}}{\partial z^l} = \bar{v}_l^h i z^1; \quad \frac{\partial x'^{4h}}{\partial z^l} = \bar{v}_l^h k z^1$$

unde :

$$v_l^h = \frac{\delta_l^h}{\|z\|^2} - \frac{\delta_l^1}{\|z^1\|^4} z^h \bar{z}^1 - \frac{\delta_l^1 \delta_1^h}{\|z^1\|^4} \bar{z}^1 \quad (6)$$

Ținând cont că determinantul funcțional al transformării (1') este :

$$\Delta = [(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + (x^4)^2]^{-2(n+1)} = \|z^1\|^{-4(n+1)}$$

cuaternionii (4) în cazul acestei transformări se exprimă astfel :

$$\frac{\partial \ln \Delta}{\partial z^l} = - \frac{4(n+1)}{\|z^1\|^2} z^1 \delta_l^1 \quad (7)$$

Legea de transformare a conexiunii contractate $\Gamma_\beta = \Gamma_{\alpha\beta}^z$ am arătat [4] că se poate scrie :

$$\frac{\partial \ln \Delta}{\partial z^l} = \Gamma'_\alpha \frac{\partial x'^\alpha}{\partial z^l} - {}'\Gamma_l \quad (8)$$

2. Să considerăm conexiunea afină $\Gamma_{\beta\gamma}^z$ regulată în toată vecinătatea V_{n+1} și să găsim condițiile pe care trebuie să le îndeplinească pentru ca să poată fi extinsă la tot spațiul P_n^Q adică să fie regulată și în vecinătățile $V_1, V_2, \dots, V_n$.

Deoarece [4] conexiunea $\Gamma_{\beta\gamma}^z$ se descompune în tensorul $Q_{\beta\gamma}^z$ în raport cu grupul cuaternionic și conexiunea contractată $\Gamma_\beta = \Gamma_{\alpha\beta}^z$, înseamnă că problema noastră se reduce la găsirea condițiilor de extindere la vecinătățile $V_1, V_2, \dots, V_n$ a conexiunii contractate Γ_β și a tensorului $Q_{\beta\gamma}^z$.

Vom considera cazul conexiunii $\Gamma_{\beta\gamma}^z$ pentru care $Q_{\beta\gamma}^z = 0$ deci ne propunem să găsim condițiile de extindere numai pentru conexiunea contractată.

Substitutind expresiile lui $\frac{\partial x'^\alpha}{\partial z^l}$ din formulele (5) în formulele (8) de transformare a conexiunii contractate și ținând cont de formulele (7) obținem :

$$\bar{v}_l^h {}'\Gamma_h^z z^1 = {}'\Gamma_l - \frac{4(n+1)}{\|z^1\|^2} z^1 \delta_l^1 \quad (11)$$

Amplificind la dreapta cu $\bar{z}^1$ găsim :

$$\bar{v}_l^h {}'\Gamma_h^z = {}'\Gamma_l \frac{\bar{z}^1}{\|z^1\|^2} - \frac{4(n+1)}{\|z^1\|^2} \delta_l^1 \quad (12)$$

în care înlocuind expresia lui $\bar{v}_l^h$ dată de formulele (6) avem :

$$\left(\frac{1}{\|z^1\|^2} \delta_l^1 - \frac{1}{\|z^1\|^4} z^1 \bar{z}^h - \frac{1}{\|z^1\|^4} \delta_l^1 \delta_1^h z^1 \right) {}'\Gamma_h^z = \frac{1}{\|z^1\|^2} {}'\Gamma_l \bar{z}^1 - \frac{4(n+1)}{\|z^1\|^2} \delta_l^1 \quad (9)$$

Pentru $l > 1$, din formula (9) obținem imediat :

$${}'\Gamma_l^z = {}'\Gamma_l z^1 \quad (l > 1) \quad (10)$$

Pentru $l = 1$, relația (9) devine :

$$\frac{1}{\|z^1\|^2} {}'\Gamma'_1 - \frac{1}{\|z^1\|^4} z^1 \bar{z}^h {}'\Gamma'_h - \frac{1}{\|z^1\|^4} z^1 {}'\Gamma'_1 = \frac{1}{\|z^1\|^2} {}'\Gamma_1 \bar{z}^1 - \frac{4(n+1)}{\|z^1\|^2}$$

care se mai scrie :

$$\|z^1\|^2 {}'\Gamma'_1 - z^1 \bar{z}^1 {}'\Gamma'_1 - z^1 \bar{z}^s {}'\Gamma'_s - z^1 {}'\Gamma'_1 = \|z\|^2 [{}'\Gamma_1 \bar{z}^1 - 4(n+1)], \quad (s > 1)$$

Reducînd primii doi termeni și ținînd cont de formula (10) obținem :

$$z^1 {}'\Gamma'_1 = -z^1 \bar{z}^s {}'\Gamma'_s \bar{z}^1 + \|z^1\|^2 [4(n+1) - {}'\Gamma_1 \bar{z}^1] \quad (s > 1)$$

Amplificînd această egalitate la stînga cu $\frac{\bar{z}^1}{\|z^1\|^2}$, găsim pînă la urmă :

$${}'\Gamma'_1 = [4(n+1) - \bar{z}^s {}'\Gamma'_s] \bar{z}^1 \quad (10')$$

unde s este indice de sumare de la 1 la n .

Deci, conexiunea contractată $\Gamma'_\beta = \Gamma^\alpha_\beta$ se poate extinde la vecinătatea V_1 dacă :

$$\lim_{\|z^1\| \rightarrow \infty} {}'\Gamma'_1 \text{ și } \lim_{\|z^1\| \rightarrow \infty} {}'\Gamma'_l \quad (l \geq 1)$$

sînt finite, înțelegînd prin aceste limite, limitele componentelor reale ale acestor cuaternioni.

Luînd în considerare și vecinătățile $V_2, V_3, \dots, V_n$ obținem următorul rezultat :

Condițiile de extindere la tot spațiul proiectiv cuaternionic P_n^Q ale conexiunii afine $\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}$ pentru care $Q^\alpha_{\beta\gamma} = 0$ sînt ca :

$$\lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} [(4n+1) - \bar{z}^s {}'\Gamma'_s] \bar{z}^h \text{ și } \lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} {}'\Gamma_l \bar{z}^h \quad (l \neq h) \quad (11)$$

să fie finite.

3. Un exemplu de funcții raționale ce satisfac condițiile (11) îl constituie următoarele funcții :

$${}'\Gamma_s = \frac{4(n+1) P_s z^s}{1 + \|z\|^{2p} + \dots + \|z^n\|^{2p}} \quad (12)$$

unde p este un număr pozitiv iar P_s este un polinom în $\|z^1\|, \dots, \|z^n\|$ de gradul $2p - 2$, coeficientul lui $\|z^s\|^{2p-2}$ fiind egal cu unitatea.

Într-adevăr, se vede ușor că :

$$\begin{aligned} & \lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} [(4n+1) - \bar{z}^s {}'\Gamma'_s] \bar{z}^h = \\ & = 4(n+1) \lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\|z^1\|^2 P_1 + \dots + \|z^n\| P_n}{1 + \|z^1\|^{2p} + \dots + \|z^n\|^{2p}} \right) \bar{z}^h = 0 \end{aligned}$$

și

$$\lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} {}'\Gamma_l \bar{z}^h = 4(n+1) \lim_{\|z^h\| \rightarrow \infty} \frac{P_l z^l \bar{z}^h}{1 + \|z^1\|^{2p} + \dots + \|z^n\|^{2p}} = 0, \quad (l \neq h)$$

adică condițiile (11) sînt verificate.

Construind cu cantitățile $Q_{\beta\gamma}^\alpha$ cuaternionii :

$${}'Q_{\beta\gamma}^h = Q_{\beta\gamma}^{4h-3} + iQ_{\beta\gamma}^{4h-2} + jQ_{\beta\gamma}^{4h-1} + kQ_{\beta\gamma}^{4h}$$

obținem că :

$${}'Q_{t_l t_r}^h = {}'\Gamma_{t_l t_r} - \frac{1}{4(n+1)} (\delta_l^h i_l {}'\bar{\Gamma}_r i_r + \delta_r^h i_r {}'\bar{\Gamma}_l i_l) \quad (13)$$

unde $i_l = 1, i, j, k$ după cum t_l este egal respectiv cu $4l-3, 4l-2, 4l-1, 4l$ și în mod analog pentru i_r și t_r , iar :

$${}'\Gamma_{\beta\gamma}^h = \Gamma_{\beta\gamma}^{4h-3} + i\Gamma_{\beta\gamma}^{4h-2} + j\Gamma_{\beta\gamma}^{4h-1} + k\Gamma_{\beta\gamma}^{4h}$$

Punînd în (13) ${}'Q_{t_l t_r}^h = 0$ și ținînd seama de (12) obținem :

$${}'\Gamma_{t_l t_r}^h = \frac{1}{4(n+1)} \frac{1}{1 + (z^f \bar{z}^f)^p} (\delta_l^h i_l P_r \bar{z}^r i_r + \delta_r^h i_r P_l \bar{z}^l i_l) \quad (14)$$

Așadar, clasa de conexiuni afine (14) poate să se extindă la tot spațiul proiectiv cuaternionic P_n^Q .

Catedra de matematici II
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Vrănceanu, Revue de Math. pures et appliquées, t. III, 1958, p. 29—50.
2. Gh. Vrănceanu, Le prologement des connexions affines rationnelles dans P , Colloque de Géométrie Différentielle Global, 1959, Bruxelles.
3. Gh. Vrănceanu, Lectii de geometrie diferențială, vol. II, Ed. Did. și Ped., București 1964.
4. V. Mihăilescu, Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București, Seria Electrotehnică Tom. XXXIX Nr. 1/1977

Über die Ausdehnung der verallgemeinerten Christoffel-Symbole auf einen projektiven Quaternionenraum

Auf Grund eines Ergebnisses [4], welches festlegt, dass die verallgemeinerten Christoffel-Symbole $\Gamma_{\beta\gamma}^\alpha$ in einem projectiven Quaternionenraum $\mathbb{Q}_n^Q$ sich in die verjüngten Christoffel-Symbole $\Gamma_\beta = \Gamma_{\alpha\beta}^\alpha$ und einen Tensor $Q_{\beta\gamma}^\alpha$ zerlegen lassen, findet der Autor die Ausdehnungsbedingungen solcher Christoffel-Symbole für welche $Q_{\beta\gamma}^\alpha = 0$ und gibt eine Klasse von rationalen Christoffel-Symbolen welche diese Bedingung erfüllen.

și

$$\lim_{\|z\| \rightarrow \infty} T_2^a = 4(n+1) \lim_{\|z\| \rightarrow \infty} \frac{P_1^a(z)}{\|z\|^n + \|z\|^{n-1} + \dots + \|z\| + 1} = 0, \quad (l \neq h)$$

adică condițiile (11) sunt verificate.
Construind cu cantitățile $Q_{\beta\gamma}^a$ euațiunile:

$$Q_{\beta\gamma}^a = Q_{\beta\gamma}^{a-2} + Q_{\beta\gamma}^{a-1} + Q_{\beta\gamma}^{a-3} + Q_{\beta\gamma}^{a-4}$$

obținem că:

$$Q_{\beta\gamma}^a = T_{\beta\gamma}^a - \frac{1}{4(n+1)} (Q_{\beta\gamma}^a T_{\beta\gamma}^a + Q_{\beta\gamma}^a T_{\beta\gamma}^a) \quad (13)$$

unde $l = 1, 2, 3, 4$ după cum l este egal respectiv cu $4, 3, 2, 1$.
În mod analog pentru $l = 1, 2, 3, 4$ în:

$$T_{\beta\gamma}^a = T_{\beta\gamma}^{a-2} + T_{\beta\gamma}^{a-1} + T_{\beta\gamma}^{a-3} + T_{\beta\gamma}^{a-4}$$

Punând în (13) $Q_{\beta\gamma}^a = 0$ și fiind schema de (12) obținem:

$$T_{\beta\gamma}^a = \frac{1}{4(n+1)} \frac{1}{1 + (z^2)^n} (Q_{\beta\gamma}^a T_{\beta\gamma}^a + Q_{\beta\gamma}^a T_{\beta\gamma}^a) \quad (14)$$

Asadar, clasa de conexiuni aline (14) poate să se extindă la tot
spațiul proiectiv euațiunile $P_{\beta\gamma}^a$.

Catedra de Matematică II
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dea”
București

BIBLIOGRAFIE

1. G. Vrănceanu, *Revue de Math. pure et appliquées*, t. III, 1958, p. 29-50.
2. G. Vrănceanu, *Le prolongement des connexions alinéaires rationnelles dans P_n* , Colloque de Géométrie Différentielle Global, 1959, Bruxelles.
3. G. Vrănceanu, *Revue de Math. pure et appliquées*, vol. II, 1957, p. 1-10.
4. V. Waisbort, *Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dea”*, București.
5. *Seria Electronica*, Tom XXIX, Nr. 1-1977.

Efter die Ausdehnung der verallgemeinerten Christoffel-Symbole auf einen
projektiven Quaternionsraum

Auf Grund eines Ergebnisses [1], welches festlegt, dass die verallgemeinerten
Christoffel-Symbole $\Gamma_{\beta\gamma}^a$ in einem projektiven Quaternionsraum $\mathbb{Q}_n^a$ sich in
die verallgemeinerten Christoffel-Symbole $\Gamma_{\beta\gamma}^a = \Gamma_{\beta\gamma}^a$ und einen Tensor $Q_{\beta\gamma}^a$ zerlegen las-
sen, findet der Autor die Ausdehnungsbedingungen solcher Christoffel-Symbole
auf, welche $Q_{\beta\gamma}^a = 0$ und gibt eine Klasse von rationalen Christoffel-Symbolen
an, welche diese Bedingungen erfüllen.

FIZICĂ

C.Z. : 537.311.33

**STUDIUL UNOR PROPRIETĂȚI LA INTERFAȚA SEMICONDUCTOR-
CRISTAL LICHID***

E. SOFRON, CORNELIA MOȚOC, MARIA HONCIUC, IULIANA CUCULESCU, I. BACIU

Se examinează influența stărilor de suprafață a unor materiale semiconductoare (Ge, Si, SnO_2) asupra comportării unor dispozitive cu cristale lichide colestereice. Se prezintă modificări structurale și caracteristici curent-tensiune.

Introducere

Este bine cunoscut faptul că suprafețele libere ale semiconductoarelor precum și contactele dintre un semiconductor și metal sau un semiconductor cu un alt tip de conducție prezintă sarcini de suprafață care compensează sarcinile de volum din vecinătatea suprafeței. Teoriile care stau la baza dispozitivelor electronice confirmă cu prisosință acest lucru [1].

Prezența sarcinilor de suprafață joacă un rol esențial în cazul unor procese de nucleație și de creștere a unor straturi subțiri cristalizate din fază de vapori. Există în acest sens numeroase confirmări experimentale și justificări teoretice [2].

Influența stărilor de suprafață asupra comportării unui cristal lichid este o problemă care prezintă nu numai interes teoretic ci și practic. Relativ recent în câteva laboratoare din lume, de exemplu la RCA și Thomson-CSF, s-a inițiat aplicarea pe scară industrială a cristalelor lichide la controlul nedistructiv al suprafețelor semiconductoare și a funcționalității circuitelor integrate. Dintre acestea menționăm: studiul joncțiunilor $p-n$ și a straturilor izolante [3], [4], testarea circuitelor integrate în general și a circuitelor MOS în special [5], [6]. În cazurile menționate mai sus sînt folosite atît cristalele lichide nematice cît și cele colestereice. Se știe că variațiile neînsemnate de temperatură sau de tensiune pot provoca fenomenul de împrăștiere dinamică a luminii în cristalele lichide nematice; prin aceasta se poate vizualiza comportamentul unei regiuni interesante în studiul dispozitivului considerat. La cele colestereice apar modificări de culoare induse de diferiți factori externi.

Scopul acestei lucrări constă în a investiga comportarea specifică și influența suportului de tip semiconductor asupra cristalelor lichide

* Manuscris predat redacției la data de 8 octombrie 1976.

colesterice. În acest scop este urmărită influența suportului asupra structurii de defecte în cristale lichide colesterice precum și comportarea electrică a unor dispozitive de tipul semiconductor (Ge sau Si) — cristal lichid colesteric — SnO_2 .

1. Efecte de orientare induse de suportul semiconductor

S-a studiat influența suportului asupra orientării unor cristale lichide colesterice simple sau în mixturi de esteri de colesterol (caprilat de colesterol).

Fenomenele au fost observate mai întâi pe suprafața liberă a suportului și apoi în dispozitivul realizat cu structura semiconductor — cristal lichid colesteric — SnO_2 . S-a folosit în acest scop microscopia prin transmisie sau prin reflexie în lumină polarizată. Se poate afirma că texturile cristalelor lichide colesterice depind atât de natura cristalului lichid cât și a suprafeței: pe monocristale se observă efecte de orientare, în timp ce pe sticlă simplă sau acoperită cu SnO_2 (fără a fi tratată cu agenți chimici corespunzători) efectele de orientare lipsesc.*)

a. *Germaniu*. S-a folosit o plachetă de Ge de tip n cu $\rho = 6,4 \Omega \cdot \text{cm}$ și alta cu $\rho = 23,4 \Omega \cdot \text{cm}$. Efectele de orientare au fost semnalate pe mixturi binare ale esterilor menționați, în proporții diferite, la temperaturi situate în domeniul de mezomorfism caracteristic fiecărei combinații ($20^\circ - 90^\circ \text{C}$).

În Fig. 1 se prezintă structura mixturii colesterice observată în lumină polarizată prin reflexie: textura „amprentă” apare în toată proba sub forma unei structuri de domenii în care grupuri de amprente sînt orientate în direcții paralele respectiv perpendiculare. Din această figură se poate aprecia pasul helicei colesterice [8]. Cu creșterea temperaturii distanța relativă dintre liniile succesive ale amprente se mărește și textura tinde să prezinte o orientare unică în direcția [111] de pe fața monocristalului de germaniu.

Substanțele studiate cristalizează sub formă de sferuliți care prezintă varietăți morfologice în funcție de compoziție **).

b. *Siliciu*. Cînd plachetele semiconductoare prezintă conductivități diferite, sau au fost supuse unor condiții de prelucrare diferite, texturile „amprentă” sînt distincte.

Prezentăm aceste texturi obținute la temperatura de 25°C cu un amestec de crotonat de colesterol și clorură de colesterol pe Si de tip p cu $\rho = 0,013 \Omega \cdot \text{cm}$ (Fig. 2), Si de tip p cu $\rho = 8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Fig. 3) și Si de tip p cu $\rho = 8 \Omega \cdot \text{cm}$, a cărui suprafață a fost oxidată (grosimea oxidului $6100 \text{ \AA}$ (Fig. 4)).

* Menționăm faptul că în cazul cristalelor lichide colesterice efectele de orientare cele mai interesante sînt acelea în care helicea colesterică este paralelă sau perpendiculară pe suport. În primul caz apare textura cunoscută sub denumirea de „amprentă” (cunoscută în literatura engleză sub denumirea „fingerprint”).

Distanța dintre două linii succesive ale amprente este egală cu pasul helicei colesterice.

În literatură se folosește orientarea homeotropă a cristalului lichid colesteric ca o metodă de determinare a pasului helicei. Orientarea este realizată prin agenți chimici aplicați pe suport [7].

** Detalii cu privire la fenomenele observate vor fi prezentate în [8].

Texturile din Fig. 2 și Fig. 3 nu diferă calitativ decât prin pasul helicei în timp ce textura din Fig. 4 diferă net ca aspect față de celelalte două; pe unele regiuni mai puțin extinse se remarcă texture „amprentă” cu un pas al helicei de 5—6 ori mai mic.

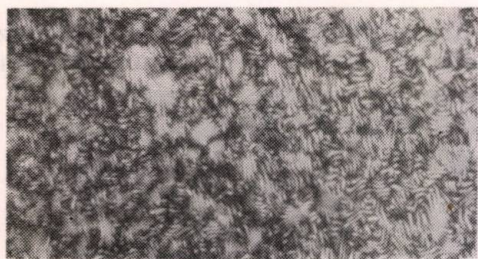


Fig. 1. — Textură obținută pe Ge(n) cu rezistivitatea de $6,40 \Omega \text{ cm}$ prin aplicarea unui strat subțire de mixtură colesterică (crotonat de colesterol + clorură de colesterol), la temperatura de 25°C .

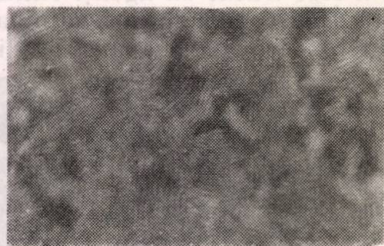


Fig. 2. — Textură obținută pe Si(p) cu rezistivitatea de $0,013 \Omega \text{ cm}$ în condiții similare cu cele precizate la fig. 1.

Remarcăm aici influența sarcinii de suprafață a suportului care se manifestă indirect prin câmpul de inducție asupra structurii colesterice.

S-a demonstrat că un câmp electric extern orientat perpendicular pe axa helicei are tendința de a mări pasul proporțional cu câmpul aplicat și chiar de a provoca o transformare de fază colesteric-nematic, când pasul



Fig. 3. — Textură obținută pe Si(p) cu rezistivitatea de $8 \Omega \text{ cm}$ în condiții similare cu cele precizate la fig. 1.

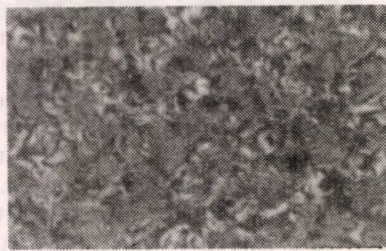


Fig. 4. — Textură obținută pe Si(p) cu rezistivitatea de $8 \Omega \text{ cm}$, având suprafața oxidată, în condiții similare cu cele precizate la fig. 1.

helicei devine infinit. Experiențe de acest tip au fost făcute în câmpuri statice și alternative. Aspectul indicat în Fig. 2 este foarte asemănător cu cel semnalat ca având loc în cristale lichide pe suporturi izotrope (tratate cu agenți chimici pentru a realiza mai întâi orientarea homeotropă) după aplicarea unor câmpuri electrice externe [9].

Acest fapt sugerează rolul important pe care îl are câmpul electric al suportului, produs de sarcina spațială de suprafață, în orientarea cristalelor lichide colesterice. Există chiar o tendință de formare a grupărilor de amprente în direcții formând unghiuri de 120° , a căror corelație cu orientările [111] existente pe fața siliciului este evidentă.

Cind suprafața semiconductorului este acoperită cu oxid, sarcina spațială este ecranată și cîmpul produs de aceasta nu mai mărește pasul helicei; se remarcă o modificare certă a texturii amprentă.

c). *Bioxid de staniu*. În conformitate cu rezultatele cunoscute din literatură, nu s-au obținut efecte de orientare pe SnO_2 dacă suportul nu a fost tratat cu agenți chimici.

În toate cazurile examinate, structurile obținute se caracterizează prin texturi omogene pe tot dispozitivul, care în unele regiuni prezintă



Fig. 5. — Textură omogenă obținută pe suport de sticlă acoperit cu SnO_2 în condiții similare cu cele precizate la fig. 1.

crucea de Malta, caracteristică fenomenului de birefrință (Fig. 5).

În prezența unui cîmp extern, cristalul lichid colescric prezintă variații de culoare. Cind fenomenul este urmărit în lumină transmisă, variațiile sînt vizibile prin trecerea de la culoarea existentă la culoarea complementară; pentru unele mixturi se poate produce opacizarea unei regiuni, sau a întregii suprafețe examinate. Un astfel de caz este prezentat în Fig. 6 și 7; cînd suportul este reflectător (cum ar fi cel de Ge sau Si),



Fig. 6. — Textură obținută pe suport de sticlă acoperit cu SnO_2 prin aplicarea unui strat subțire de mixtură colescrică (caprilat de colesterol + laurat de colesterol), la temperatura de 60°C .



Fig. 7. — Textură obținută la un dispozitiv cu structura SnO_2 — cristal lichid colescric (caprilat de colesterol + laurat de colesterol) — SnO_2 , excitat cu tensiune continuă de 60 V la 60°C .

aplicarea cîmpului electric conduce la o reflexie puternică a unor componente cu lungimi de undă complementare celor existente înainte de aplicarea cîmpului.

2. Caracteristici curenț-tensiune

Caracteristicile $I - U$ au fost trasate în scopul studierii fenomenelor la interfața semiconductor-cristal lichid colesteric. Caracteristicile au fost obținute cu polarizare directă și inversă pentru diferite structuri: semiconductor-cristal lichid colesteric— SnO_2 . Se relevă influența sensibilă a suportului semiconductor selecționat după rezistivitatea măsurată prin metoda celor patru puncte. Se constată că în cazul dispozitivelor cu suport din $\text{Ge}(n)$ curbele $I - U$ prezintă un caracter redresor mai pronunțat decît în cazul suportului din $\text{Si}(n)$, pentru aceleași valori ale temperaturii (Fig. 8).

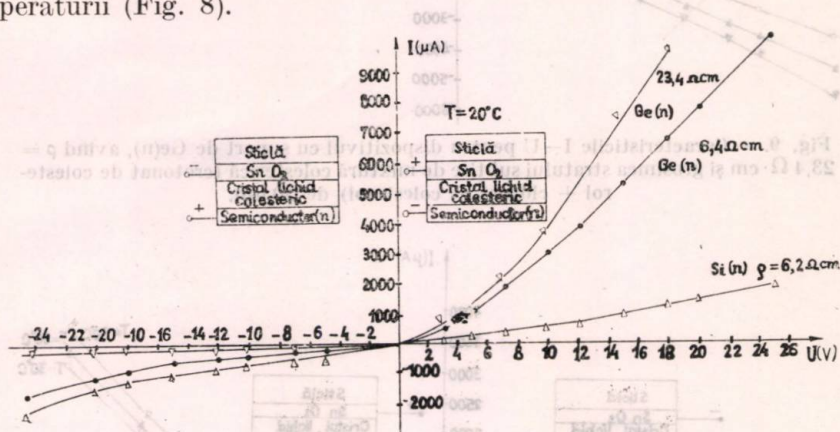


Fig. 8. — Caracteristicile $I-U$ pentru trei dispozitive cu suport semiconductor diferit, la temperatura de 20°C , avînd un strat subțire de mixtură colesterică (crotonat de colesterol + clorură de colesterol) cu grosimea de $10\ \mu\text{m}$:

- curba ($\triangle$) pentru suport de $\text{Si}(n)$ cu $\rho = 6,2\ \Omega\text{cm}$;
- curba ($\bullet$) pentru suport de $\text{Ge}(n)$ cu $\rho = 6,4\ \Omega\text{cm}$;
- curba ($\triangleright$) pentru suport de $\text{Ge}(n)$ cu $\rho = 23,4\ \Omega\text{cm}$.

Cu creșterea temperaturii caracterul redresor la dispozitivele cu suport din $\text{Ge}(n)$ —Fig. 9—se păstrează. În Fig. 10 se remarcă apariția unui fenomen de redresare și pentru dispozitivele cu suport din $\text{Si}(n)$ cînd temperatura crește.

Modificarea caracterului redresor cu temperatura la dispozitivele studiate se poate explica pe baza variațiilor parametrilor caracteristici ai mixturilor de cristale lichide colesterice folosite. Cercetările efectuate pun în evidență faptul că alături de caracteristicile $I - U$ este determinată nu numai de temperatură ci și de o serie de modificări la scară atomică a suprafeței suportului (modificarea densității de sarcină spațială, a lungimii Debye sau a potențialului de difuzie).

Corelarea măsurătorilor de $I - U$ cu măsurători de capacitate funcție de tensiune, la diferite frecvențe, pot aduce informații cu privire la studiul suprafețelor semiconductoare, cristalul lichid prezentînd schimbări morfologice în cîmpul cristalin de suprafață [10].

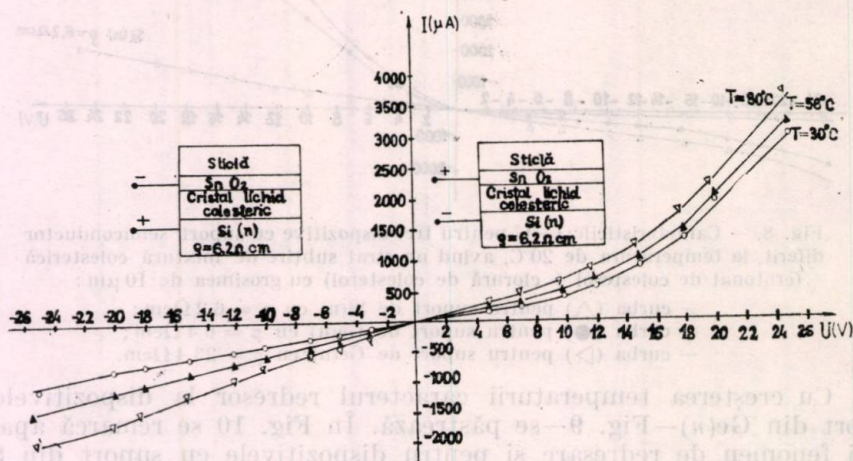
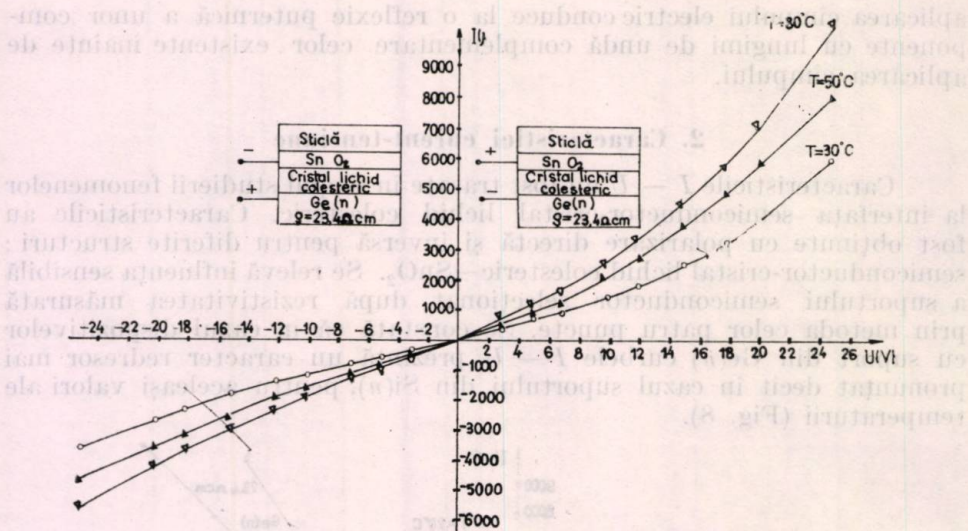


Fig. 10. — Caracteristicile I—U pentru dispozitivul cu suport de Si(n), avind $\rho = 6,2 \Omega \cdot \text{cm}$ și grosimea stratului subțire de mixtură colesterică (crotonat de colesterol + clorură de colesterol)

Prin compararea curentilor obținuți la o structură simetrică SnO_2 — cristal lichid colesteric — SnO_2 cu cei obținuți în structurile prezentate se poate afirma că semiconductorul se comportă ca o suprafață injectoare, cu caracteristici specifice naturii acestuia, curenții în primul caz fiind cu câteva ordine de mărime mai mici (de exemplu: la temperatura de 20°C , aplicind o tensiune de 20 V , în curent continuu, se obține un curent de $10 \mu\text{A}$ pe structura simetrică cu SnO_2 și un curent de 9 mA pe structura nesimetrică cu suport de Ge(n) cu $\rho = 23,4 \Omega \cdot \text{cm}$).

Concluzii

S-a arătat că suprafața unui semiconductor poate influența comportarea unui cristal lichid impunând acestuia o anumită textură și făcând să apară un fenomen de redresare în unele dispozitive de tip semiconductor-cristal lichid — SnO_2 .

Conform celor cunoscute, caracterul texturii cristalului lichid depinde de energia liberă de suprafață. La rîndul ei, aceasta este funcție de densitatea de sarcină de suprafață, de lungimea Debye sau de potențialul de difuzie.

Dacă γ este energia liberă de suprafață în absența unei densități superficiale de sarcină, în prezența acesteia energia liberă este egală cu [11]:

$$\gamma = \gamma_e - \int_0^{V_s} \sigma dV$$

unde :

$$\gamma_e = \pm 2(\varepsilon k T)^{1/2} \sqrt{n_b + p_b} \cdot V_s, \quad \text{cînd } \frac{qV_s}{4kT} \ll 1;$$

$$\gamma_e = \pm 4 \left(\frac{\varepsilon k^3 T^3}{q^2} \right)^{1/2} \sqrt{n_b + p_b} \exp \left(\frac{qV_s}{4kT} \right) \quad \text{cînd } \frac{qV_s}{4kT} \gg 1.$$

În relațiile de mai sus V_s este potențialul de difuzie, n_b respectiv p_b — concentrațiile de electroni respectiv de goluri din semiconductor, ε — constanta dielectrică, q — sarcina electronului, k — constanta Boltzmann iar T — temperatura. Semnul (—) corespunde cazurilor în care cîmpul electrostatic este dirijat în exteriorul suprafeței iar semnul (+) înspre suprafață.

Se poate trage concluzia că în prezența sarcinilor spațiale, energiile de suprafață cresc cu concentrația defectelor și mărimea potențialului de difuzie [11].

Avem deci posibilitatea de a aprecia orientativ potențialul de suprafață și, indirect, densitatea de sarcină spațială prin examinarea texturilor cristalelor lichide pe diferite suprafețe semiconductoare.

Acest lucru este de o primă importanță în studiul suprafețelor semiconductorilor, elemente constitutive în circuite integrate și în alte tipuri de dispozitive folosite în industria electronică unde variația unor parametri externi cum ar fi temperatura, cîmpul electric etc. joacă un rol hotărîtor.

Catedra de fizică
Catedra de electronică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

1. Many, A., Goldstein, I., Grover, N. B., Semiconductor Surfaces, Amsterdam, North Holland Publishing Company 1965.
2. Chernov, A. A., Trusov, L. M., Electrostatic Effects in Crystallization. Kristallographiya vol. 16, nr. 1, 1971, pp. 218—223.

3. Thiessen, K., Tuppen, L., Application of Nematic Liquid Crystal for the Investigation of p-n Junctions and Insulating Layers, *Phys. Status Solidi(a)*, vol. 13, 1972, pp. 73-75.
4. Klose, K., Muller, G., Thiessen, K., The Liquid Crystal Technique for the Observation of Electric Fields in p-n and Schottky Junctions, *Phys. Status Solidi(a)*, vol. 13, 1973, pp. 97-99.
5. Keen, M. J., Nondestructive Optical Tehnique for Electrically Festing Insulated-gate Integrated Circuits, *Electronics Letters*, vol. 7, 1971, pp. 432-434.
6. Fergason, L. J., Liquid Crystals in Nondestructive Festing, *Applid Optics*, vol. 7, 1968 pp. 1729-1732.
7. Cladis, E. P., Kleman, M., The Efficacy of Surface Treatment as a Means of Orienting Systems of Cholesteryl Esters, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 16, 1972, pp. 1-7.
8. Cuculescu, I., Moțoc, C., Honciuc, M., Baciuc, I., Proprietăți optice ale unor cristale lihide colesterice. Va fi prezentată la Sesiunea organizată de Centrul Național de Fizică la București in iunie 1976.
9. Yu, J. L., Labes, M. M., Nonuniform Distortions During Electric Field Induced Unwinding of a Cholesteric Liquid Crystal, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 28, 1975, pp. 423-435.
10. Moțoc, C., Honciuc, M., Sofron, E., Cuculescu, I., Efecte de orientare in cristalele lichide colesterice sub influența unor factori externi (lucrare in manuscris pregătită pentru publicare).
11. Moțoc, C., The Influence of Surface Charge and Dipole Distributions on Heterogenions Nucleation *Rev. Roum. Phys.* 21, 5 (1977).

Studiul unor proprietăți la interfața semiconductor-cristal lichid

The influence of some semiconductor substrates (Ge, Si and SnO_2) on the behaviour of cholesteric liquid crystal devices is examined. When one of the electrodes is single crystal, the liquid crystal texture reveal epitaxial alignment and the current - voltage characteristics are asymmetric.

The influence of surface states is discussed.

BIBLIOGRAFIE

1. Mung, J., Goldstein, L., *Semiconductor Surfaces*, Amsterdam North Holland Publishing Company 1967.
2. Chernov, A. A., Yanson, A. M., *Electrostatic Effects in Crystallization*, Kristallografiya, vol. 16, no. 1, 1971, pp. 218-222.

C.Z.: 541.11 : 536.62

CRITERII DE CLASIFICARE SISTEMATICĂ A CALORIMETRELOR*

RODICA VÎLCU, ST. PERIȘANU

Se expun criteriile cele mai importante după care se poate face o clasificare logică a calorimetrelor.

În același timp am căutat să prezentăm caracteristicile esențiale pentru fiecare grup de aparate din clasificările propuse.

Lucrările de sinteză [1—6] consacrate descrierii unor calorimetre, nu conțin clasificarea lor unitară. Caracterul eterogen al criteriilor de clasificare a calorimetrelor, relevat de Weber [3] se explică prin diversitatea acestor aparate. Clasificarea lor sistematică vizează înlăturarea confuziilor menținute în multe lucrări, în care se atribuie denumiri improprii diverselor tipuri de calorimetre, neadecuate construcției și funcționării lor.

În lucrarea de față, se încearcă o clasificare sistematică a calorimetrelor, după criterii de bază : parametrul menținut constant și care definește metoda de lucru, modul de preluare a efectului termic asociat procesului studiat, modul de introducere a substanțelor de studiat în vasul calorimetric, metoda de măsurare a cantității de căldură.

Fiecare din criteriile de clasificare specificate, se va lua în discuție în succesiunea prezentată mai sus.

Astfel în metoda adiabatică, în condiții ideale, nu are loc transfer de căldură între vasul calorimetric și mediul înconjurător. Dat fiind că orice corp are o conductivitate termică finită și că orice proces decurge într-un timp finit, acest deziderat poate fi atins numai dacă incinta calorimetrului este menținută la aceeași temperatură cu acesta. De aceea, în calorimetrele riguros adiabatice se acționează în sensul aducerii mantalei (a incintei calorimetrului propriu-zis), la o temperatură cât mai apropiată de cea din interiorul vasului calorimetric, în timp cât mai scurt. În același timp se acționează și în sensul micșorării coeficientului de transfer termic sau modul de pierdere termic definit de relația :

$$K = \frac{1}{T_c - T_m} \frac{d(T_c - T_m)}{dt} \quad (1)$$

unde T_c reprezintă temperatura calorimetrului, iar T_m temperatura mantalei. Aceasta se poate realiza acționând asupra factorilor ce influențează desfășurarea conducției termice, convecției și radiației : folosirea de mate-

*Manuscris predat redacției la data de 9 aprilie 1977

riale izolatoare din punct de vedere termic, de vase cu pereții dubli și spațiul dintre ei vidat, suprafețe reflectante, etc. Pentru calorimetrele adiabactice, K este cuprins între : $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Calorimetrul izoterm se caracterizează, în condiții ideale, prin constanța temperaturii. Spre deosebire de metoda adiabatică, în metoda izotermă mantaua calorimetrului este menținută la o temperatură constantă, calorimetrul propriu zis ajungând și el la temperatura respectivă prin transfer termic sau prin compensare. De aici principalele tipuri de calorimetre izoterme : de curgere termică, cu compensare prin tranziție de fază solid-lichid sau lichid-vapori și cu compensare electrică — încălzire prin efect Joule sau răcire prin efect Peltier.

Condiția de izotermicitate, ca și cea de adiabaticitate sînt ideale. Astfel, calorimetrul de curgere termică, la care efectul termic este măsurat prin intermediul gradientului de temperatură dintre calorimetru și manta ce crează un flux termic prin pereții vasului calorimetric, se îndepărtează chiar prin metoda de măsurare, de condiția de izotermicitate. Se consideră totuși ca izoterme, calorimetrele cu modul de transfer termic mare, de $0,2 - 2 \text{ min}^{-1}$.

Calorimetrele care nu se încadrează în condițiile de izotermicitate de mai sus, poartă numele de anizoterme sau neizoterme. Temperatura vasului calorimetric variază în timpul determinării. Astfel, în această categorie ar intra și calorimetrele care lucrează după metoda adiabatică. Calorimetrele neizoterme, care nu sînt adiabactice sînt denumite de diverși autori izoperibole, semiadiabactice sau cu incintă izotermă. Ele prezintă un modul de transfer termic comparabil sau ceva mai mare decît cel al calorimetrelor adiabactice.

Un alt criteriu de clasificare a calorimetrelor este modul de preluare a căldurii obținute în proces.

— cu lichid de agitare	$\left\{ \begin{array}{l} \text{căldura poate fi preluată de un lichid în} \\ \text{curgere} \\ \text{prin conducție} \\ \text{prin radiație} \\ \text{prin convecție} \end{array} \right.$
— cu bloc metalic	
— de „curgere termică”	

Primele două tipuri de calorimetre sînt cele mai răspindite; cele de curgere termică sînt destinate de obicei aproximării condițiilor de izotermicitate. Exemple de calorimetre în care căldura este preluată de un lichid în curgere sînt : calorimetrul de tip labirint, elaborat de Junkers și perfecționat de Swietoslawski [7] și calorimetrul izoterm de curgere al lui Picker și colaboratorii [8]. Disiparea căldurii prin conducție termică se întîlnește, de exemplu, într-o serie de microcalorimetre de tip Calvet [9], iar prin radiație în calorimetrul lui Witting și Schilling [10].

Calorimetrele mai pot fi clasificate după modul de introducere a substanțelor de studiat în vasul calorimetric. În multe cazuri, substanțele se află în interiorul calorimetrului, dinaintea măsurătorii (în compartimente separate dacă este cazul), procesul fiind declanșat prin punerea în contact a substanțelor, sau în alt mod.

Introducerea substanțelor prin cădere sau picurare la începutul perioadei principale a determinării, este utilizată în calorimetrele de cădere.

În majoritatea cazurilor, acestea sînt folosite în măsurători de capacități calorice ale solidelor și lichidelor, dar pot fi folosite și pentru determinarea efectelor termice ale unor reacții spontane [11].

În cazul gazelor și uneori în cazul lichidelor, substanțele de studiat curg prin vasul calorimetric. Aceste calorimetre de curgere pot fi utilizate atît pentru determinări de capacități calorice ale gazelor și vaporilor (12), cit și pentru efecte termice de amestecare și reacție ale lichidelor și gazelor [13].

Un ultim criteriu mai important de clasificare a calorimetrelor, care ne propunem să îl analizăm, este metoda de evaluare a cantității de căldură. Cel mai obișnuit procedeu este cel ce folosește relația :

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (2)$$

unde C este capacitatea calorică a calorimetrului împreună cu conținutul său. Evident metoda aceasta nu se utilizează în cazul calorimetrelor izoterme. Trebuie corectată variația de temperatură, ΔT , pentru abaterile de la adiabaticitate. Schimbul termic între calorimetru și mediul exterior poate avea loc pe mai multe căi prin conducție termică prin pereți sau aer, convecție, radiație, evaporare, dacă este vorba de un calorimetru cu lichid, agitare, etc.

Dacă diferența de temperatură dintre calorimetru și mantaua sa este cuprinsă în limitele citorva grade, schimbul de căldură prin conducție și radiație se supune legii lui Newton :

$$dT/dt = K(T_m - T_c) \quad (3)$$

Pe această lege se bazează formulele de corectare a variației de temperatură (Regnault-Pfaundler, „metoda laboratorului geofizic” Dickinson, etc.).

O altă posibilitate de evaluare a efectului termic pus în joc, este bazată pe relația lui Newton, scrisă în una din formulele :

$$Q = K' \int_{T_1}^{T_2} (T - T_m) dt \quad \text{sau} \quad (4)$$

$$P = K' (T - T_m) \quad (5)$$

unde P are semnificația unei puteri (energie transmisă în unitatea de timp). Relația (4) se utilizează pentru o serie de calorimetre cu incintă izotermă. Dacă temperatura mantalei este $T_m = T_1 = T_2$, trebuie efectuată o corecție pentru cantitatea de căldură necesară încălzirii calorimetrului de la T_1 la T_2 .

Relația (5) este utilizată de obicei în calorimetrele de curgere termică.

Un efect termic se mai poate măsura prin introducerea unei cantități de energie în sistemul calorimetric, măsurabilă cu exactitatea dorită și care să fie egală sau egală și de semn contrar cu cea de studiat (metoda compensației). Energia necesară compensării se măsoară, în cazul compensării electrice, cu un joulemetru (pentru procese nestaționare) sau măsurînd

puterea (în cazul celor staționare), iar în cazul compensării prin tranziție de fază, este dedusă din cantitatea de substanță care a suferit această tranziție.

În calorimetria neizotermă se caută să se obțină pentru procesul compensator, o evoluție a temperaturii identică, pe cât posibil, cu cea din procesul de studiat. Aceasta se poate realiza fie simultan în calorimetre; gemene (de obicei pe cale electrică), fie succesiv în același vas calorimetric, de preferință cu ajutorul unei reacții asemănătoare, cu efect termic cunoscut.

Efectul termic trebuie să fie de semn contrar cu cel de studiat atunci cînd se dorește o operare izotermă. În mod obișnuit se utilizează efectul Joule pentru compensarea efectelor endoterme și efectul Peltier pentru compensarea celor exoterme. Lacher și colaboratorii au utilizat un mod original de compensare — prin evaporarea unui lichid volatil, barbotînd prin el un curent controlat de gaz. În absența procesului de studiat, răcirea produsă este compensată de un anumit curent electric trecut prin încălzitorul din interiorul vasului calorimetric. Cînd procesul se desfășoară (exoterm), valoarea curentului trecut trebuie să fie mai mică. Din diferența de energie electrică se află imediat efectul termic dorit.

Catedra de chimie fizică și tehnologie electrotehnică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

1. J. M. Sturtevant, *Physical Methods of Organic Chemistry*, ed. A. Weissberger, Intersci Publ., New York, 1959, cap. X.
2. D. C. Ginnings, *Experimental Thermochemistry*, ed. J. P. Mc. Cullough și D. W. Scott, vol. I, Butterworths, London, 1968, cap. 1.
3. R. C. Weber, *Heat and Temperature Measurement*, Prentice Hall, New York, 1950, p. 171—190.
4. W. A. Roth, F. Becker, *Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen*, F. Vieweg Sohne, Braunschweig, 1956, p. 5.
5. F. D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, vol. I, Intersci. Publ., New York, 1956, p. 1.
6. H. A. Skinner, J. M. Sturtevant, S. Sunner, *Experimental Thermochemistry*, vol. II Intersci. Publ., New York, 1962, p. 137.
7. W. Swietoslawski, *Microcalorimetry*, Reinhold, New York, 1946, cap. X.
8. P. Picker, C. Jolicoeur, J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 469 (1969).
9. E. Calvet, *Experimental Thermochemistry*, vol. II, ed. H. A. Skinner, J. Wiley Sons, New York, 1962, cap. 17.
10. V. F. E. Wittig, W. Schilling, *Z. Elektrochem.*, 65, 70 (1961).
11. S. R. Gunn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2290, (1965).
12. K. Bier, J. Busser, G. Ernst, lucrare comunicată la Prima Conferință Internațională de Calorimetrie și Termodinamică, Varșovia, 1969.
13. M. Knoester, K. W. Taconis, J. J. M. Beenaker, *Physica*, 33, 389 (1967).

Critères de classification systématique des calorimètres

On expose les critères les plus importants en vue d'une classification logique des calorimètres.

En même temps nous nous sommes donnés la peine à présenter des traits caractéristiques essentiels pour chaque groupe d'appareils appartenant aux classifications proposées.

SEPARAREA ȘI DOZAREA MICROELEMENTELOR CONȚINUTE ÎN PREMIXURI *

ELENA JERCAN, M. NOVAC

În lucrare este prezentată o metodă de separare și dozare a principalelor microelemente conținute în premixurile adăugate în nutrețuri, cu ajutorul schimbătorilor de ioni și a titrării complexonometrice.

Recente cercetări au dus la concluzia că existența microelementelor este absolut necesară organismului viu. Carența în elemente ca : Cu, Mn, Co, Zn, Fe, I etc. se manifestă prin întârzieri în creștere și poate duce la cazuri de îmbolnăviri grave.

Pentru mărirea eficacității hranei ce se dă animalelor în scopul unei dezvoltări mai accelerate, s-a stabilit că introducerea de săruri minerale asimilabile sub formă de premixuri în nutrețuri, completează în mod științific necesarul de microelemente al organismelor vii. Repartiția elementelor minerale în nutrețuri se face în mod similar, din punct de vedere cantitativ, cu cea existentă în organismul animal. Macroelementele se găsesc în cantități de ordinul g-dg/kg. nutreț, iar microelementele în proporție de dg-mg/kg. nutreț.

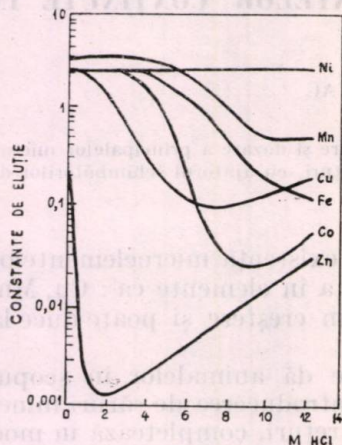
În general, metodologia aplicată în analiza efectuată în prezent în laboratoarele de profil, ia în considerare elementele minerale în funcție de proporția în care se găsesc. C. Petrescu și colab. [1] prezintă în detaliu metodele de analiză folosite pe plan internațional pentru dozarea macro și microelementelor. Sint descrise metode volumetrice, gravimetrice, optice, polarografice, extractive, directe și indirecte. Determinările în prezență a microelementelor minerale ridică o problemă dificilă la dozările aplicate elementelor când coexistă în probe. Această situație impune separarea lor prin metode cât mai rapide și precise. Menționăm lucrarea lui Quinche și Sax [2] care au realizat o dozare simultană a unor microelemente introduse în alimentația porcilor, prin tehnica cromatografiei prin deplasare cu schimbători de ioni. Metoda se bazează pe decomplexarea diferențiată a combinațiilor complexe cu glicocol, în ordinea stabilității lor, pe o coloană capilară conținând o rășină cationică.

În lucrarea prezentă, se indică o metodă de determinare a principalelor microelemente conținute în premixuri adoptându-se un procedeu rapid de separare și dozare cu eficiență foarte bună. În principiu, separarea

* Manuscris predat redacției la data de 21 iulie 1976.

se bazează pe formarea cloro-complecșilor, reținerea acestora pe o coloană cu schimbători de ioni anionici și eluarea selectivă cu acid clorhidric de diferite concentrații. Elementele părăsesc coloana cromatografică în ordinea crescătoare a stabilității combinațiilor complexe cu ionul clorhidric.

În studiile efectuate de K. Kraus și G. Moore (3) se arată variația constantelor de eluție a unor elemente tranziționale, folosind ca eluant acidul clorhidric. Stabilitatea combinațiilor complexe formate de elementele prezentate este suficient de diferită, în funcție de concentrația în acid clorhidric, pentru a permite separarea lor. Acest studiu a fost efectuat de autori pe o coloană cu rășină



1. — Variația constantelor de eluție în funcție de concentrația HCl

Dowex 1 (fig. 1). Observind fig. 1 se poate aprecia că stabilitatea clorocomplecșilor negativi ai elementelor prezentate, descrește în ordinea Zn—Cu—Co—Fe—Mn. Aceasta de fapt coincide cu valorile constantei de stabilitate a combinațiilor cloro—complexe determinate prin alte metode.

În această lucrare s-a aplicat același principiu de separare, dar pe o rășină anionică românească de tip VIONIT AT-1, stabilindu-se condițiile operatorii cele mai adecvate. După realizarea separării, cationii colectați în fracțiuni de efluent au fost dozați după metoda volumetric-complexometrică.

Partea experimentală

Pentru stabilirea condițiilor de eluție selectivă, s-a lucrat cu soluții, de concentrații cunoscute preparate din săruri ale cationilor: Fe(III) Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II).

Separarea s-a realizat pe o coloană cromatografică de dimensiuni $0,8 \times 15$ cm., conținând 10 g rășină anionică VIONIT AT-1, în prealabil umflată și trecută în forma clor prin spălare cu HCl 10 %, apoi cu apă distilată până la reacție neutră.

Posibilitățile de eluție s-au determinat mai întâi pentru fiecare element în parte, variind concentrația acidului clorhidric de la 0,005 M la 8 M. Rezultatele obținute final, lucrând cu amestecuri de elemente în soluție de HCl 8 M, trecute prin coloana cromatografică cu o viteză de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, sînt prezentate în fig. 2.

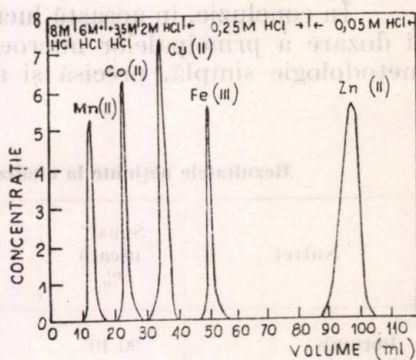
Efluentul conținând elementele separate a fost colectat în părți alicote de 5 cm^3 . Probele au fost apoi neutralizate, iar după stabilirea pH-ului necesar, s-au titrat cu soluție de EDTA 10^{-2} M după cum urmează: Mn^{2+} și Zn^{2+} la $\text{pH}=10$ în prezență de soluție tampon ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) și indicator eriocromnegru T; Co^{2+} în prezență de indicator murexid astfel: la soluția neutră s-a adăugat acetat de amoniu și apoi indicator, după care s-a tratat cu amoniac până la culoarea galben; Cu^{2+} la $\text{pH} = 8$

în prezență de soluție tampon ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) și în prezență de indicator murexid; Fe^{3+} la $\text{pH} = 2,5$ folosind a indicator acidul sulfosalicilic.

Mediile rezultatelor obținute la determinarea elementelor în fracțiuni de efluent sînt prezentate în tabelul nr. 1.

Rezultatele concordante obținute pe soluții dozate de elemente, ne-au îndreptățit să încercăm aplicarea metodei la analiza unor premixuri conținînd același tip de microelemente.

În cele ce urmează vom prezenta rezultatele obținute la următoarele nutrețuri: porumb boabe, lucernă brichetată și tărite de grâu. Din acestea s-au luat probe fin măcinate în fracțiuni de 20 g în creuzete de porțelan. Pentru



2. — Curbe de eluție

Tabelul nr. 1

Rezultatele obținute la dozările elementelor din fracțiunile de efluent colectate la coloana cromatografică cu VIONIT AT-1.

Element	Luat în analiză mg	Găsit mg
Mn^{2+}	2,7335	2,7300
Co^{2+}	2,6540	2,6550
Cu^{2+}	3,6960	3,6880
Fe^{3+}	2,7105	2,7135
Zn^{2+}	3,3175	3,3165

început, s-a procedat la distrugerea substanței organice cu precauțiunile corespunzătoare, ridicînd treptat temperatura de calcinare pînă la 550°C . După îndepărtarea substanței organice, s-a insolubilizat silica prin evaporări repetate cu acid clorhidric; rezidiul s-a reluat cu amestec HCl 1 : 1 (V/V) și HNO_3 1 : 2 (V/V) și din nou s-a evaporat la sec; apoi rezidiul s-a dizolvat în acid clorhidric 1 : 5 (V/V), după care s-a filtrat silica. Filtratul conținînd sărurile minerale solubile s-a evaporat la sec și s-a reluat cu HCl 8 M, într-un volum de aproximativ 25 cm^3 . Proba astfel obținută a fost trecută prin coloana cromatografică și s-a procedat la eluția selectivă a componentelor după metoda descrisă anterior. În fracțiunile de efluent recoltate s-a determinat compoziția procentuală considerîndu-se substanța uscată. Mediile rezultatelor obținute sînt prezentate în tabelul nr. 2.

Comparînd aceste rezultate cu cele menționate în literatura de specialitate și datele I.C.N.A., se constată că valorile obținute de noi se încadrează foarte bine între limitele erorilor experimentale admise.

Precizăm că în probele de nutrețuri analizate conținutul în cobalt era deosebit de mic, ceea ce a făcut să nu-l putem determina după metoda propusă.

În concluzie, în această lucrare este prezentată o metodă de separare și dozare a principalelor microelemente conținute în premixuri, după o metodologie simplă, precisă și accesibilă oricărui laborator.

Tabelul nr. 2

Rezultatele obținute la analiza microelementelor din unele nutrețuri

Nutreț	Subst. uscătă %	Fe mg	Mn mg	Cu mg	Zn mg
Porumb	90,40	5,9845	1,1238	0,4776	2,3842
Lucernă	94,80	6,3225	0,7003	0,2293	1,0895
Tărițe de griu	91,73	17,2875	7,5400	1,5400	8,1030

Catedra de chimie analitică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

1. C. Petrescu, V. Tascenco, F. Saghin, I. Feredan — Analiza tehnică a nutrețurilor. Edit. Agro-Silvică, București 1967.
2. J. P. Quinche, S. Sax — J. Chromatog. 22, 149 (1966).
3. K. Kraus, G. Moore — J. Am. Chem. Soc. 75, (6), 1460 (1953).

Separation and Determination of Microelements Contained in Premixtures

The note presents a method for the separation and determination of the principal microelements contained in premixtures added to fodder, by means of ion exchanges and complexometric titration.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. : 546.13.04 : 535.243
66.062.412

CONTROLUL PURITĂȚII SOLVENȚILOR DE UZ ELECTRONIC PRIVIND PREZENȚA URMELOR DE Cl^- , PRIN METODE SPECTROFOTOMETRICE*. NOTA II.

CORNELIA BEJAN, LIGIA STOICA, ILEANA NICULESCU, RODICA CĂTUNEANU
C. ONICIU, N. CĂTĂNESCU, G. COTOLAN

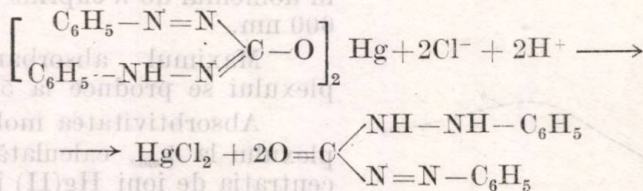
Se prezintă o metodă spectrofotometrică de control al purității solvenților de uz electronic în ce privește conținutul în ioni Cl^- . Se arată avantajele metodei.

Eroarea relativă calculată în determinările urmelor de Cl^- din solvenți de uz electronic, prin metoda turbidimetrică, fiind de max. 6% și sensibilitatea de 0,05 g/ml a impus orientarea cercetărilor spre găsirea unei metode mai sensibile care să constituie în același timp și un control al metodei turbidimetrice.

Literatura de specialitate menționează posibilitatea determinării urmelor de Cl^- prin metode spectrofotometrice, metode potrivite privind sensibilitatea, accesibilitatea și rapiditatea. [1] [2] [3] [4] [5] [6].

O metodă spectrofotometrică rapidă pentru determinarea ionului Cl^- în cantități de ordinul ppm, are la bază reacția de formare a complexului de coordinație al $\text{Hg}(\text{II})$ cu difenilcarbazona, complex colorat în violet, cu un maximum de absorbție la 520 nm.

Complexul $\text{Hg}(\text{II})$ cu difenilcarbazona (DFC) se descompune în prezența ionilor Cl^- , conform reacției :



iar intensitatea colorației violetă scade cu creșterea concentrației ionilor Cl^- .

Determinarea Cl^- prin această metodă este deranjată de prezența anionilor : Br^- , I^- , SCN^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} , care descompun complexul $\text{Hg}(\text{II})$ cu difenilcarbazona asemeni ionului Cl^- și cationii : Fe^{3+} ,

* Manuscris predat redacției la data de 28 martie 1977.

Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} care formează cu DFC combinații colorate. De aceea, acești ioni trebuie să fie îndepărtați în prealabil.

Metoda este simplă, și necesită următoarele soluții de lucru :

- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M
- Difenilcarbazonă purificată — 0,002 M în etanol. (DFC)
- Soluție etalon de KCl (10 ppm/ml)
- Soluție de HNO_3 0,06 M.
- Soluții tampon de pH = 3,2 (aceasta se folosește numai dacă nu se poate stabiliza pH-ul la valoarea 3,2).

Toate soluțiile se prepară cu apă demineralizată, distilată prin fierbere pe Ag_2SO_4 .

Aparatura folosită : Spectrofotometrul VSU—2G pentru determinările spectrofotometrice și pH-metrul MV—84 pentru determinări de pH.

Dezvoltarea culorii complexului se realizează astfel : la soluția ce conține ionul Cl^- , introdusă într-un balon cotat, se adaugă în picături soluție de HNO_3 0,06 M, ajustind pH-ul la valoare optimă. Apoi se adaugă 1 ml difenilcarbazonă 0,002 M (purificată), urmată de 1 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. Se diluează cu apă tridistilată și se continuă adăugarea de HNO_3 0,06 M până la pH-ul optim, apoi se aduce la semn.

Soluția de culoare violet, se spectrofotometrează în cuve de 1 cm și la o lățime a fantei de 0,5 mm, față de o probă martor, care este de fapt o soluție azotică de difenilcarbazonă.

Observație. Ajustarea pH-ului soluției, precum și calculul cantității exacte de soluție HNO_3 0,06 M necesare, s-a efectuat pe probe separate, la care nu s-a determinat Cl^- din cauza posibilităților de impurificare cu electrodul de calomel și soluție de KCl de la pH-metru.

Curbele de absorbție ale complexului $\text{Hg}(\text{II})$ cu DFC, la diferite concentrații în metal, sînt redată în figura 1, absorbanta fiind gradată în domeniul de λ cuprins între 400 și 600 nm.

Maximul absorbantei complexului se produce la 520 nm.

Absorbivitatea molară a complexului la λ_{max} calculată din concentrația de ioni $\text{Hg}(\text{II})$ în moli/l, a fost 19.000, în concordanță cu datele din literatură.

Legea Lambert-Beer este verificată pe domenii de concentrații 0,01 — 0,1 mmoli $\text{Hg}(\text{II})$, ceea ce permite determinări de Cl^- cuprinse între 0 — 3 μg .

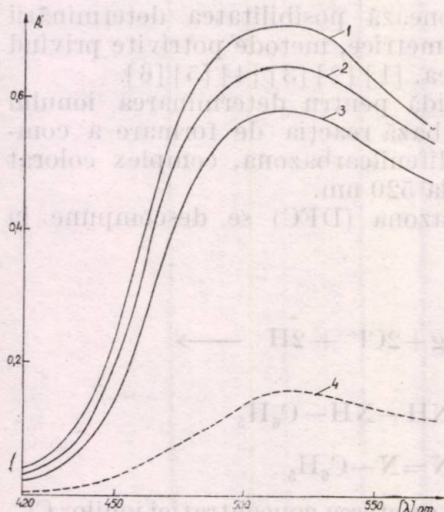


Fig. 1. Curbe de absorbție ale complexului $\text{Hg}(\text{II})$ difenilcarbazonă

- 1 — în absența ionilor Cl^-
- 2 — în prezența a 0,4 μg Cl^-/ml
- 3 — în prezența a 0,8 μg Cl^-/ml
- 4 — în absența ionilor Cl^- (D.F.C. nepurificată)

1. Stabilirea condițiilor de lucru

1.1. Determinarea pH-ului optim.

Pentru determinarea cantitativă a ionilor Cl^- a fost necesar să se stabilească domeniul de pH, la care disociația $\text{Hg}^{II} \text{Cl}_2$ să fie minimă.

S-au ales două concentrații în ioni Cl^- : 1,2 și respectiv 2,4 $\mu\text{g/ml}$ în domeniul de pH cuprins între 2—5 unități de pH. Pentru fiecare concentrație s-au pregătit cite un set de probe cu pH-ul: 2; 3; 3,2; 3,4; 3,6; 4; 5.

S-a citit absorbanta complexului Hg(II) — DFC. Rezultatele obținute indică variații ale absorbantei cu pH-ul, și permit să se aprecieze că domeniul optim de pH pentru determinarea ionilor Cl^- este cuprins între 3,1 — 3,3 (Fig. 2).

1.2. Stabilitatea în timp a complexului.

S-au pregătit 3 probe conținând 0, 1 și respectiv 2 $\mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$. Absorbanta lor a fost măsurată periodic timp de 60'. S-au citit absorbantele din 2' în 2' (pentru primele 10') și apoi din 5' în 5'.

Rezultatele obținute arată că în cazul folosirii DFC purificate, complexul este stabil timp de 2—5' proporțional cu concentrația în ioni Cl^- și apoi stabilitatea descrește liniar (la 0 $\mu\text{g Cl}^-$, absorbanta se menține constantă 2', la un 1 $\mu\text{g Cl}^-$, absorbanta se menține constantă 4' iar la 2 $\mu\text{g Cl}^-$, 5').

Pentru timpul de 5 la 10' se produce o descreștere medie de 0,003 unități absorbantă/minut, după care descreșterile sînt mai mici, de cca 0,0006 unități absorbantă/minut.

1.3. Efectul purității difenilcarbazoniei.

Cercetarea efectului purității DFC a fost determinată de rezultatele primelor testări și anume: obținerea la aceeași concentrație a ionilor Hg(II) a unor valori diferite ale absorbantei complexului.

Puritatea s-a verificat și prin determinări de temperatură de topire, pentru care s-au obținut la trei determinări succesive valorile: $t_f = 150,2^\circ$; 149° ; $149,8^\circ\text{C}$.

Aceste valori indică prezența unui amestec de difenil-carbazonă și difenilcarbaidă și deci necesitatea purificării reactivului. Procedul de purificare aplicat a fost, cel indicat de Krumholz [3].

Din cele două șarje de 10 g de difenilcarbazonă supusă purificării, s-a obținut DFC pură cu un randament de 30 %, valoarea temperaturii de topire a DFC purificate la trei determinări succesive fiind de :

$$t_f = 119,5^\circ; 119^\circ; 120^\circ\text{C};$$

Folosirea în cercetările ulterioare a difenilcarbazoniei purificate a condus la următoarele observații.

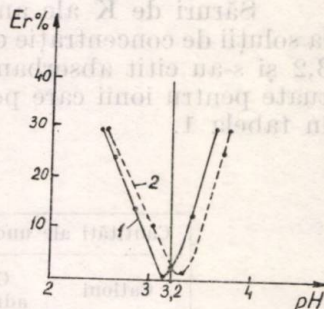


Fig. 2. Stabilirea pH-ului optim

1 — 2,4 $\mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$
2 — 1,2 $\mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$

1. Se remarcă o diferență considerabilă a valorilor absorbantei complexului la aceeași concentrație în metal (fig. 1 — curbele 1 și 4) valorile fiind mai mici în cazul difenilcarbazei nepurificate.

2. Valorile absorbantei complexului la aceeași concentrație în metal sînt constante la determinări repetate.

3. Datorită tendinței de dispropoționare a difenilcarbazei sub influența catalitică a O_2 din aer, se impune folosirea unor soluții etanolice de difenilcarbazonă proaspăt preparată.

1.4. Efectul diferiților ioni prezenți.

Săruri de K ale anionilor și azotați ai cationilor au fost adăugați la soluții de concentrație cunoscută de ioni Cl^- . S-a reglat pH-ul la valoare 3,2 și s-au citit absorbantele. Rezultatele obținute la determinările efectuate pentru ionii care pot apare în cazul solvenților studiați sînt redată în tabela 1.

Tabelul 1

Efectul diferiților ioni

Cantități ale unor ioni, care nu interferă la determinarea Cl^-			
Cationi	Cantitatea admisă ppm.	Anioni	Cantitatea admisă ppm.
Zn^{2+}	1000	NO_3^-	1000
Ca^{2+}	1000	I^-	0
K^+	1000	CO_3^{2-}	1000
		Br^-	0

* Ionii s-au încercat la concentrațiile de 1,2 și 2,4 $\mu g Cl^- / ml$.

1.5. Verificarea reproductibilității metodei.

S-au efectuat cîte 5 determinări ale absorbantei la 2 concentrații date ale ionului Cl^- , pentru domeniul 0,4—0,8 ppm Cl^- / ml . Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Verificarea preciziei metodei

Cl^- ppm/ml calc.	Nr. determ. A	Cl^- $\mu g/ml$ găsit	Er. %	Precizie.
0,4	0,0814	0,398	+0,8	$X = 0,395$ $S = 0,81 \cdot 10^{-2}$ $S_x = 0,36 \cdot 10^{-2}$ $R = 0,395 \pm 0,01$
	0,0802	0,392	-0,8	
	0,0830	0,408	+3,3	
	0,0790	0,388	-1,2	
	0,0793	0,390	-1,3	
0,8	0,163	0,793	-0,5	$X = 0,797$ $S = 0,0126$ $S_x = 0,56 \cdot 10^{-2}$ $R = 0,797 \pm 0,016$
	0,166	0,812	+1,9	
	0,160	0,809	+1,5	
	0,161	0,786	-1,4	
	0,162	0,785	-1,5	

Așa cum rezultă din tabel, eroarea relativă este cuprinsă între +3,3 și -1,8, iar precizia este 0,01.

2. Determinarea ionilor Cl^- din solvenți înainte și după purificare

În vederea determinării urmelor de ioni Cl^- din solvenți de uz electronic, după verificarea metodei la domeniul de concentrații spre limita de sensibilitate a metodei, s-a trecut la determinările propriu zise folosind metoda graficului de etalonare.

2.1. Trasarea graficului de etalonare.

În baloane cotate de 25 ml s-au introdus cantități crescînde de soluție de KCl cu concentrație de 10 ppm Cl^-/ml , completînd volumul soluției la 10 ml, cu apă distilată. În continuare se adaugă 4 picături soluție acid azotic 0,06 M, 1 ml soluție etanolică DFC 0,002 M și 1 ml soluție $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,001 M. Se completează la semn cu apă tridistilată, se agită și se citește imediat la spectrofotometru (fără să se depășească timpul de 5' de la adausul $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).

Valorile obținute arată o linearitate perfectă, deci respectarea legii Lambert-Beer (fig. 3). După spectrofotometrare, s-a verificat pH-ul probelor, care a fost cuprins între 3,2—3,3.

2.2. Determinarea Cl^- din solvenți înainte și după purificare

Problema care apare în această etapă este trecerea cantitativă a ionilor Cl^- din faza organică în faza apoasă. Încercările pe care le-am întreprins în această direcție au fost orientate spre două căi mai accesibile și anume :

1. extracția din soluții nemiscibile cu apă a ionilor Cl^- , prin extracții repetate cu porțiuni de 10 ml apă tridistilată.

2. evaporarea unei cantități determinate de solvent, în capsule de porțelan, urmată de solubilizarea în apă a reziduului, cu un volum final de 10 ml. Soluțiile apoase obținute în ambele cazuri sînt introduse în balon cotat de 25 ml, respectînd în continuare ordinea de adăugare a reactivilor conform punctului 2.1.

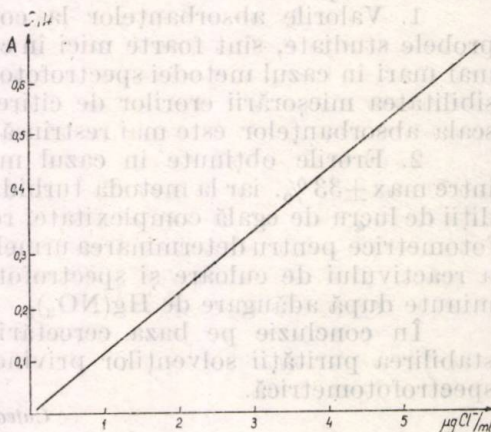


Fig. 3. Grafic de etalonare

Inconvenientele care au apărut datorită solubilizării parțiale (CCl_4) sau totale (etilenglicol) în apă a unor solvenți, precum și datorită eventualelor picături de solvent ce trec în balonul cotat odată cu faza apoasă, ne-au condus spre folosirea celei de a doua variantă, cu condiția de a menține un ritm de evaporare lent, fără stropiri, pentru evitarea pierderilor de ioni Cl^- .

Observație. În cazul verificării pierderilor de Cl^- prin evaporare s-au efectuat evaporări ale unor soluții apoase cu concentrații cunoscute în ioni Cl^- , stabilindu-se că în condițiile menționate mai sus, nu se produc pierderi.

Rezultatele obținute la determinările efectuate sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Determinarea Cl^- din solvenți înainte și după purificare

Nr. crt.	Solvent	Înainte de purificare		După purificare	
		Nr. determ.	Cl^- medie $\mu\text{g/ml}$	Nr. determ.	Cl^- $\mu\text{g/ml}$
1	Etilenglicol	2	1,202	2	0,000
2	Cloroform*	4	1,670	5	0,675
3	Tricloretilenă	2	0,800	2	0,010
4	Diclorețan	2	1,358	2	0,005
5	Clorură de metilen	2	1,213	2	0,000
6	Tetraclorură de carbon	2	0,508	2	0,000

*Verificare precizie.

3. Prezentarea comparativă a rezultatelor obținute prin cele două metode.

Urmărind comparativ rezultatele obținute prin folosirea celor două metode, turbidimetrică (Nota I) și spectrofotometrică, se pot face următoarele aprecieri:

1. Valorile absorbantelor la concentrații egale ale ionilor Cl^- în probele studiate, sînt foarte mici în cazul metodei turbidimetrice și mult mai mari în cazul metodei spectrofotometrice (0,06 și 0,5) și deci apare posibilitatea micșorării erorilor de citire a absorbantei la aparate, la care scala absorbantelor este mai restrînsă.

2. Erorile obținute în cazul metodei spectrofotometrice cuprinse între $\pm 33\%$, iar la metoda turbidimetrică cuprinse între $\pm 6\%$ în condiții de lucru de egală complexitate, recomandă folosirea metodei spectrofotometrice pentru determinarea urmelor de Cl^- , după purificare obligatorie a reactivului de culoare și spectrofotometrarea probelor în maximum 4 minute după adăugare de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

În concluzie pe baza cercetărilor efectuate, recomandăm pentru stabilirea purității solvenților privind prezența urmelor de Cl^- , metoda spectrofotometrică.

Catedra de chimie anorganică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”

București

BIBLIOGRAFIE

1. Charlot, G. Les méthodes de la chimie analytique, 1969
2. Popa Gr., Moldoveanu S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici. Ed. Tehnică 1966
3. Hinze L., Humperay E., Anal. chem. 1973, vol. 45, nr. 2, pag. 353.
4. Sendray J., J. Biol. Chem. 1973, 120, 405.
5. Einaga Hisahiko, Ishu Hajerime, Bunschi Kogaku 1969, 18(10) pag. 1211.
6. Izawa, Japan analist. 1973, 22,8, pag. 1046.
7. Grijimuma Hiroshi — Ch. abstr. 1971, vol. 74, nr. 16, 82759 u.

Spectrophotometric Method for Purity Testing of the Electronic Usage Solvents

It is presented a spectrophotometric method for purity testing of the electronic usage solvents, regarding the presence of Cl^- ions.

The advantages of the method are presented.

Denumire	ASTM	DIN	Compoziția				
			C	Si	Mn	Cr	Mo
W2A 7 TNC 180	321	X10CrNiTi18.9	0.08	0.04	2.17	12.9-14	0.00
W4A 10 TNC 180		X10CrNiTi18.10	0.08	0.04	2.0	12.9-14	0.00
W4A 10 TNC 170	316	X10CrNiTi18.10	0.08	0.04	2.0	12.9-14	0.00

REZISTENȚA LA COROZIUNE ÎN APA DE MARE A OȚELURILOR W2A ȘI W4A *

ORTANSA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, D. GEANĂ, OLGA IULIAN

C.Z. : 541.138.2

620.193.2:669.14

S-a studiat rezistența la coroziune a oțelurilor W2A și W4A în apă de mare. Utilizând metode electrochimice staționare și nestaționare (voltametrice) s-a urmărit influența unor factori legați de mediu asupra procesului de coroziune pitting.

Introducere

Oțelurile inoxidabile prezintă o coroziune de tip pitting în apa de mare [1,2]. Acțiunea distructivă este influențată de factori legați de material (prelucrarea suprafeței, compoziția și structura acestora) și de factori legați de mediul de coroziune (compoziție, pH, temperatură, agitare, etc.).

Creșterea rezistenței la coroziune a aliajelor se obține prin creșterea conținutului de crom și nichel. Rezistența la coroziune pitting se obține prin aliere cu molibden, titan, niobiu, zircon, vanadiu sau prin scăderea conținutului de carbon. Astfel, oțelurile cu o concentrație de 2% Mo prezintă o tendință mai mică de coroziune pitting, dar această tendință nu dispare complet chiar la conținuturi de 5% Mo (1, 3, 4).

În această lucrare s-a efectuat un studiu al rezistenței la coroziune a două oțeluri: W2A și W4A în apa de mare. S-a studiat prin metode electrochimice influența unor factori legați de mediu asupra procesului de coroziune pitting.

1. Partea experimentală

Studiul rezistenței la coroziune în apa de mare a oțelurilor W2A și W4A s-a efectuat prin trasarea curbelor potențial de coroziune — timp, trasarea curbelor potențiodinamice nestaționare, curbelor de polarizare staționare și cvasi-staționare și prin teste microscopice.

Cercetările au fost făcute pe probe de oțel inoxidabil cu compoziția prezentată în tabelul nr. 1.

* Manuscris predat redacției la data de 28 martie 1977.

Tabelul 1

Oțelul	Denumirea			Compoziția %						
	STAS	ASTM	DIN	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo
W2A	7 TNC 180	321	X10CrNiTi18.9	0,08	0,8	1-2	17-19	9-11	0,60	—
	10 TNC 180	—	X10CrNiTi18.10	0,80	2,0	2,0	17-19	8-9,5	0,2-0,7	—
W4A	8 TMoNC 170	316	X10CrNiMoTi18.10	0,80	1-—	1-2	16-18	12-14	0,3-0,6	1,8-2,5

Ca mediu coroziv s-a folosit apă naturală din Marea Neagră menținută în vase de sticlă închise cel mult 2 luni după colectare. Pentru siguranță s-au făcut încercări repetate pe o durată de 6 luni din același stoc de apă de mare, constatându-se că aceasta nu suferă transformări care să influențeze rezultatele cercetărilor.

Determinările privind potențialele staționare de coroziune s-au efectuat prin măsurători de tensiune electromotoare (raportate la electrodul de calomel saturat) cu ajutorul voltmetrului electronic. Pentru măsurătorile efectuate la temperatură ridicată s-a folosit un termostat cu o precizie de ± 1 grad. Pentru studiile de polarizare s-a folosit un potențiostat Wenking legat de un polarograf Hejrovschi IP55A necesar pentru varierea liniară a potențialului în timp, și o sursă de curent continuu Multistab 235. Intensitatea și potențialul s-au înregistrat automat pe un aparat Philips X—Y. Electrozii având dimensiunile 10×10 mm pentru măsurătorile de polarizare și 30×30 mm pentru măsurătorile de potențiale staționare au fost șlefuiți cu hirtie de șmirghel, degresați prin frecare cu carbonat de sodiu și spălați cu apă distilată. Înaintea introducerii în mediul coroziv, probele de oțel au fost supuse unei decapări într-o soluție 50 % H_2SO_4 , timp de 5 minute.

Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat. ECS, față de care sînt raportate toate valorile potențialelor din lucrare

2. Rezultate și discuții

2.1. Potențiale de coroziune

Prin metoda descrisă în cap. 1 au fost determinate potențialele de coroziune ale celor două oțeluri W2A și W4A. S-au obținut curbele potențial — timp, efectuîndu-se determinări de lungă durată (pînă la 20 zile) și determinări de durată mai scurtă (pînă la 12 ore). Determinările de lungă durată au permis stabilirea potențialelor de coroziune practic staționare.

Determinările de durată mai scurtă au permis studiul influenței unor factori asupra potențialelor de coroziune și a modificării acestora în timp.

În fig. 1 și 2 sînt prezentate curbele potențial — timp pentru determinările de lungă durată în cazul oțelurilor W2A și respectiv W4A.

Se observă că imediat după imersarea în apa de mare, potențialele ambelor oțeluri sînt situate la valori de cea — 300 mV față de ECS. În timp are loc o deplasare, la început mai rapidă apoi din ce în ce mai

lentă, către potențiale mai pozitive. După aproximativ 100–150 ore se atinge o valoare practic constantă a potențialului de coroziune. Pentru ambele oțeluri valoarea acestui potențial se situează la $+0.025$ V cu abateri de ± 50 mV.

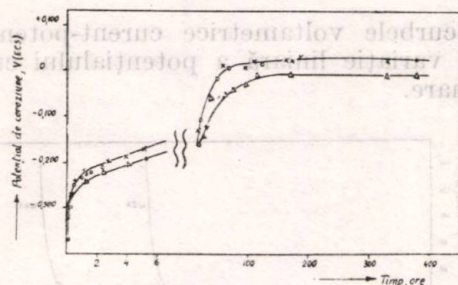


Fig. 1. Variația potențialului de coroziune în apa de mare a oțelului W2A cu timpul (pentru trei probe).

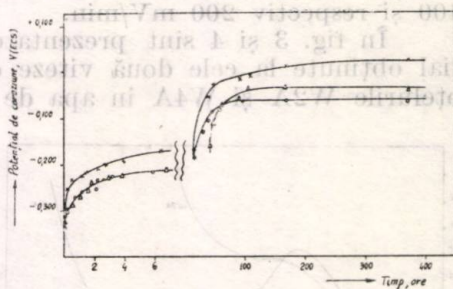


Fig. 2. Variația potențialului de coroziune în apă de mare a oțelului W4A cu timpul (pentru trei probe).

Rezultatele prezentate arată, în concordanță cu datele din literatură, că cele două oțeluri sînt pasivabile în apă de mare, valorile finale de coroziune corespunzînd unei suprafețe pasive a metalului. Această concluzie este confirmată și de faptul că practic pierderile în greutate sînt nule pe același interval de timp.

Studiul influenței temperaturii și agitării soluției asupra curbelor potențial — timp pentru durate mari de timp nu a arătat influențe sensibile asupra valorilor potențialelor staționare.

Influențe mai importante s-au obținut în perioada 10–15 ore de imersare.

În general, la creșterea temperaturii, între 20–60°C, apare o deplasare a curbelor potențial — timp în domenii mai pozitive de potențial. Influența temperaturii este mai sensibilă în cazul oțelului W4A.

Se poate conchide că temperatura ușurează procesul de pasivare în domeniul investigat. O explicație a acestei influențe ar putea fi faptul că aportul de O_2 la suprafața metalului este mărit (creșterea coeficientului de difuzie al O_2). Această mărire compensează și excede efectul micșorării solubilității O_2 dizolvat, la creșterea temperaturii.

Pentru ambele oțeluri, curbele potențial — timp cu agitare sînt deplasate la valori mai pozitive ale potențialelor (cu cca. 50–100 mV).

Se trage concluzia că agitarea ușurează procesul de pasivare, explicația faptului fiind de asemenea mărirea aportului de O_2 la suprafața metalului.

2.2. Măsurători electrochimice (voltametrice) nestaționare

Au fost efectuate măsurători electrochimice nestaționare prin tehnica voltametrică (potențiodinamică).

Aceste măsurători permit studiarea proceselor de pasivare și coroziune pitting a oțelurilor W2A și W4A într-un domeniu larg de potențiale.

După pregătirea corespunzătoare a suprafeței electrozilor, conform procedurii descrise în cap. 2, electrozii au fost menținuți potențiostatic

timp de 10 minute la potențialul de $-0,8$ V față de ECS. Prin acest pretratament suprafața electrodului este redusă, fiind îndepărtat astfel orice strat de oxid prezent.

De la acest potențial s-au inițiat măsurătorile voltametrice nestaționare. S-au utilizat viteze de variație liniară a potențialului în timp de 400 și respectiv 200 mV/min.

În fig. 3 și 4 sînt prezentate curbele voltametrice curent-potențial obținute la cele două viteze de variație liniară a potențialului cu oțelurile W2A și W4A în apa de mare.

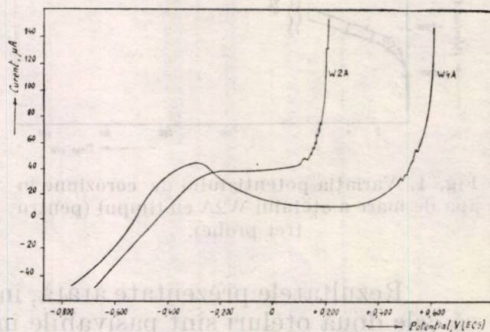
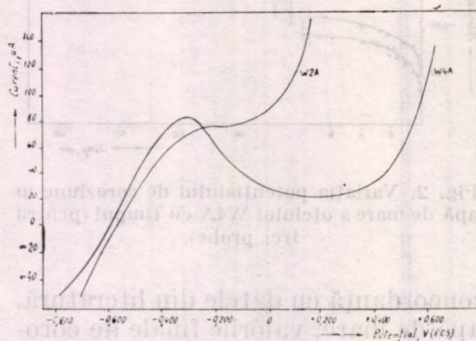


Fig. 3. Curbele voltametrice curent potențial pentru oțelurile W2A și W4A în apă de mare, efectuate cu o viteză de 400 mV/min și $t = 20$ °C.

Fig. 4. Curbele voltametrice curent potențial pentru oțelurile W2A și W4A în apă de mare, efectuate cu o viteză de 200 mV/min și $t = 20$ °C.

La început curenții sînt încă în domeniul catodic. Urmează o zonă anodică tipică proceselor de pasivare, care este mult mai bine conturată la oțelul W4A (fig. 4), la care apare curentul critic de pasivare (corespunzător maximumului curbei voltametrice) și curentul în stare pasivă.

În ultima parte curbele voltametrice prezintă o creștere relativ bruscă a curentului, caracteristică coroziunii de tip pitting.

Se observă o diferență în comportarea celor două oțeluri, în sensul că procesul de coroziune pitting apare la oțelul W2A la potențiale mai pozitive decît 0.15 V, în timp ce la oțelul W4A la valori mai pozitive decît 0.4 V.

Mărirea vitezei de variație a potențialului produce o creștere a curenților în special în zona de pasivare și în zona pasivă. Acest lucru este în concordanță cu teoria metodei voltametrice în cazul proceselor de chemosorbție și creștere a filmelor pasive [5, 6].

Se poate conclure încă la acest studiu că ambele oțeluri se pasivează ușor în apa de mare (curenți critici de pasivare mici), dar prezintă coroziune de tip pitting. Oțelul W4A este mai rezistent decît oțelul W2A, în sensul că primul oțel arată curenți mari de pitting la potențiale cu aproximativ 200–300 mV mai pozitive decît cel de al doilea oțel.

Este de menționat că metoda voltametrică (potențiodinamică) nestaționară are avantajul rapidității de studiu și a unui atac relativ neglijabil al electrodului, ceea ce permite studii comparate pe aceeași suprafață. În același timp însă, trebuie precizat că rezultatele obținute cu această metodă, deși foarte utile în studiul mecanismelor proceselor de

electrod, nu trebuie extrapolate pentru condiții staționare. Este foarte probabil ca și în stare staționară mecanismul proceselor de pasivare și coroziune să fie același, însă vitezele cu care au loc acestea sînt diferite de cele obținute în condițiile curbelor nestaționare voltametrice.

2.3. Măsurători electrochimice de curbe de polarizare staționare și cvasi-staționare

Pentru a confirma măsurătorile voltametrice nestaționare și pentru a studia influența unor factori asupra coroziunii pitting a celor două oțeluri, s-au efectuat măsurători potențiostatice staționare curent-potențial.

Aceste măsurători s-au efectuat începînd de la valori ale potențialului de cca -0.6 V și utilizînd variații de potențial în trepte de 20 mV. Măsurarea curentului s-a făcut după 2 minute de la stabilirea potențialului, cînd practic acesta atingea o valoare staționară.

În domeniul coroziunii pitting valorile curentului nu mai deveneau staționare după 2 minute, fiind observate și oscilații ale curentului.

Măsurătorile efectuate prin tehnica voltametrică (potențiodinamică) cu viteze mici de variație liniară a potențialului în timp au arătat că la viteze mai mici de 20 mV/min., curbele curent-potențial sînt practic identice cu cele obținute în condiții staționare.

Datorită acestui fapt s-a utilizat în continuare tehnica voltametrică cu variație lentă a potențialului (20 mV/min.), care prezintă avantajul posibilității de înregistrare directă a curbelor curent-potențial.

Vom utiliza în continuare denumirea de măsurători cvasistaționare pentru curbele obținute în acest mod.

Măsurătorile cvasi-staționare au fost inițiate la potențialul de -0.6 V față de ECS, după o menținere în prealabil a electrodului la cca -0.8 V pentru reducerea straturilor de oxizi prezente pe suprafața metalului.

În fig. 5 și 6 sînt prezentate curbele potențiostatice cvasi-staționare pentru oțelul W2A și respectiv W4A la temperatura camerei, în apă de mare fără agitare. Curbele sînt similare celor obținute prin metoda volta-

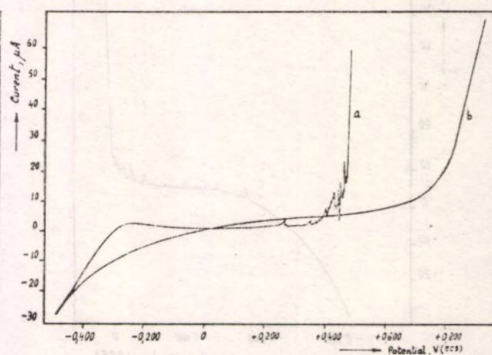
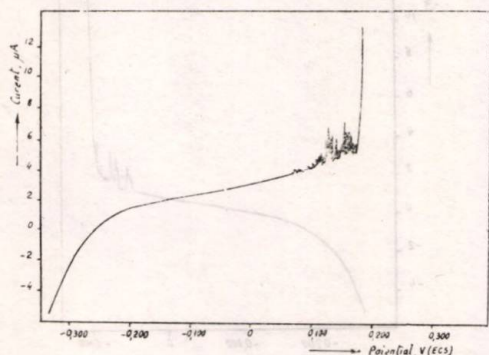


Fig. 5. Curba de polarizare cvasi-staționară pentru oțelul W2A în apă de mare la $t = 20^\circ\text{C}$. Fig. 6. Curbele de polarizare cvasi-staționare pentru oțelul W4A în apă de mare (a) și Na_2SO_4 în (b) la $t = 20^\circ\text{C}$.

metrică nestaționară, în sensul că prezintă aceleași zone (catodică, de pasivare, pasivă și de coroziune pitting). Zonele respective sînt mai conturate pentru oțelul W4A.

Se observă că apariția coroziunii pitting este marcată de oscilații ale curentului care corespund procesului de distrugere locală a filmului pasiv, cu inițierea formării „craterelor” de pitting. Creșterea rapidă a curentului în ultima fază marchează procesul de adâncire a „craterelor”. Are loc simultan și atacul peliculei pasive cu formarea de noi centri de coroziune pitting.

Se observă, în comparație cu măsurătorile nestaționare, că atacul local (marcat de oscilațiile de curent) al stratului pasiv începe la valori mai negative de potențial.

Se poate considera că acest atac începe în jurul potențialului de 0.05 V la oțelul W2A și de cea 0.25 V la oțelul W4A, după cum arată rezultatele din fig. 5 și 6.

Pentru a se pune în evidență mai clar procesul de coroziune pitting, în fig. 6 este prezentată o curbă obținută în condiții similare într-o soluție 1 n Na_2SO_4 cu oțelul W4A.

Este de remarcat absența oricărui proces de pitting (lipsa oscilațiilor de curent) până la potențialul de cea 0.8 V, când apare procesul transpasiv.

2.4. Influența temperaturii și agitării soluției

Utilizând măsurătorile curent-potențial evasi-staționare s-a studiat la cele două oțeluri influența temperaturii asupra procesului de coroziune pitting în apa de mare.

În fig. 7 și 8 sunt prezentate curbele obținute în condiții similare cu cele din fig. 5, 6, dar la temperatura de 60°C.

În concordanță cu datele din literatura [7, 8, 9] se observă, la creșterea temperaturii, o deplasare a potențialului de pitting la valori mai negative.

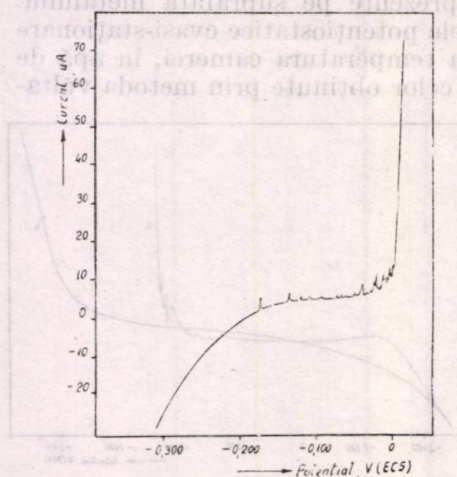


Fig. 7. Curba de polarizare evasi-staționară pentru oțelul W2A în apă de mare la $t = 62^\circ\text{C}$.

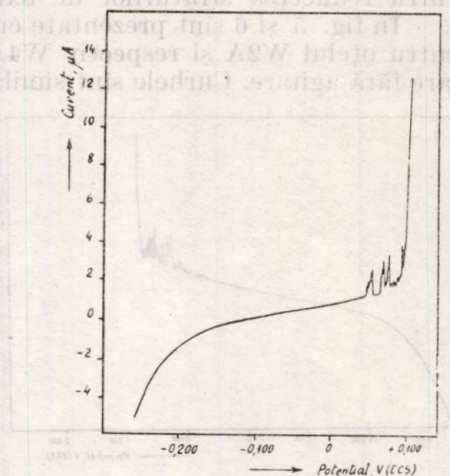


Fig. 8. Curba de polarizare evasi-staționară pentru oțelul W4A în apă de mare la $t = 60^\circ\text{C}$.

Concluzia care rezultă pe baza măsurătorilor prezentate este că la creșterea temperaturii tendința spre coroziune pitting a celor două oțeluri

studiate este mărită. Deplasarea potențialului pitting la creșterea temperaturii este în medie de 150–200 mV spre valori mai negative pentru intervalul maxim studiat ($\Delta t_{mac} = 40^\circ\text{C}$).

Studiul influenței agitării soluției s-a efectuat tot pe baza curbelor cvasi-staționare curent – potențial, obținute cu agitarea soluției la temperatura camerei. S-a observat că în aceste condiții, potențialele de pitting sînt deplasate la ambele oțeluri, ca și în cazul creșterii temperaturii spre valori mai negative.

3.5. Studiul calitativ al vitezei de coroziune pitting.

Studiul de coroziune pitting s-a făcut potențiostatic, prin aducerea și menținerea electrodului la un potențial în domeniul coroziunii pitting. În figurile 9 și 10 este reprezentat aspectul probelor de oțel W2A și W4A

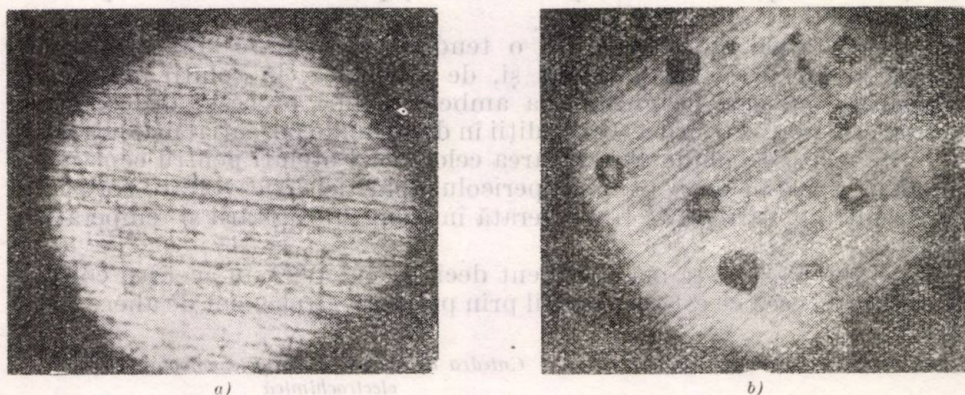


Fig. 9. Suprafața probei de oțel W2A înainte (a) și după atacul coroziv (b) în apa de mare la potențialul de +0,1 V (ECS) timp de 5 minute (14 X)

înainte și după menținerea la potențialul de 0,1 V și 0.2 V. Se observă la ambele oțeluri puncte de coroziune pe întreaga suprafață a probelor.

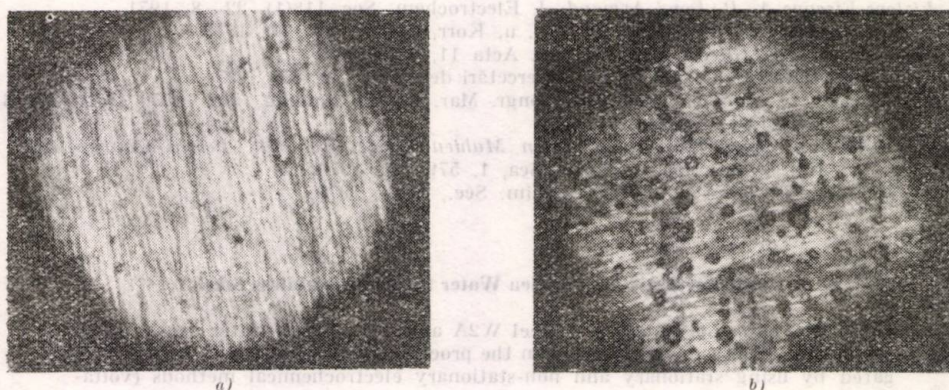


Fig. 10. Suprafața probei de oțel W4A înainte (a) și după atacul coroziv (b) în apa de mare la potențialul de +0,2 V (ECS) timp de 5 minute (14 X).

Concluzii

S-a efectuat un studiu prin metode electrochimice asupra coroziunii oțelurilor W2A și W4A în apă de mare.

Metodele electrochimice utilizate au fost: metoda potențialelor de coroziune, metoda voltametrică (potențiodinamică) nestaționară, metoda curbelor de polarizare staționare și evisistationare. S-a efectuat de asemenea un studiu calitativ de viteză de coroziune pitting în condiții potențiostatice.

Rezultatele studiului prin metoda potențialelor de coroziune arată, în concordanță cu datele din literatură, că cele două oțeluri sunt ușor pasivabile în apa de mare la temperaturi cuprinse între 20–60°C, atât în condiții de agitare cit și fără agitare. Viteza de coroziune în domeniul activ a acestor oțeluri este practic nulă, fapt confirmat și prin determinările de pierdere în greutate.

Rezultatele obținute arată o tendință mai mare spre coroziunea pitting la creșterea temperaturii și, de asemenea, în soluții agitate, în comparație cu cele neagitate. La ambele oțeluri procesul de coroziune pitting este deplasat în aceste condiții în domenii de potențial mai negative.

Se poate conchide că utilizarea celor două oțeluri pentru construcții metalice în apă de mare prezintă pericolul apariției și dezvoltării coroziunii de tip pitting, care poate fi accelerată în condițiile agitării și temperaturii ridicate.

Oțelul W4A este mai rezistent decât oțelul W2A în aceleași condiții de utilizare, ceea ce este explicabil prin prezența ca element de aliere a Mo.

Catedra de chimie fizică și tehnologie
electrochimică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. F. Todt, Korosion und Korrosionsschutz, Walter de Gruyter, Berlin 1961.
2. Gh. Hahymaş, C. Firoiu, O. Radovici, Coroziunea și protecția metalelor, Ed. Tehnică 1963.
3. Lizlovs Eizenys A. P. Bond Armand, J. Electrochem. Soc. 118(1), 22–8, 1971.
4. E. Schmidtman, M. Kieselbach, Werkst. u. Korr, 24 (3), 185–90, 1973.
5. S. Srinivasan, E. Gileadi, Electrochim. Acta 11, 321, 1966.
6. I. C. Dăducanu, D. Geană, Studii și cercetări de chimie 22, 573, 1974.
7. F. Reinhardt, J. Jenkins, Proc. Int. Congr. Mar. Corros. Fouling, 562–77, 1972; CA83 119821x; CA80 149004 p.
8. Bois de Gilbert, Corion Henri, Gral Lucien, Mahieu Claude, Mahut P., Pebras Maurice, Aroc. Int. Symps. Fresh Water Sea, 1, 579–90, 1970.
9. B E Wilde, Williams E., J. Electrochim. Sec., 11(6), 1970.

Corrosion Resistance in Sea Water for Some Stainless Steel

The corrosion of stainless steel W2A and W4A in sea water was studied. The influence of some parameters on the process of pitting corrosion was investigated by using stationary and non-stationary electrochemical methods (voltametric).

C.Z.: 666.321:537.363

STUDIU COMPARATIV AL PROPRIETĂȚILOR UNOR SILICO-ALUMINAȚI BRUȚI ȘI ÎMBUNĂTĂȚI PENTRU INDUSTRIA CERAMICĂ*

AURELIA DINESCU, VIORICA CIMPU, TH. BĂDESCU, ILEANA SĂVEANU

Lucrarea prezintă date comparative chimice, fizice, tehnologice și mecanice, asupra unor materii prime indigene (inobilate prin levigare și electroforeză) cu sortimente similare din alte surse, în vederea înlocuirii acestora din urmă în industria ceramică.

Introducere

La scara economiei naționale devine tot mai necesară înlocuirea unor materii prime din import cu resurse proprii. Acest deziderat este valabil și pentru industria ceramică, natura și calitatea obiectelor ce urmează a fi realizate prin procesul de fasonare fiind impuse de caracteristicile materiilor prime respective [1,2].

În lucrarea de față, ne-am propus să studiem proprietățile unor caoline de diverse proveniențe și totodată să abordăm metodele de înobilare mai avantajoase pentru îmbunătățirea calității unor sortimente luate în studiu.

Din datele indicate în literatură [2—9] rezultă că pentru ameliorarea calității silico-aluminaților s-ar putea folosi următoarele metode de înobilare: metoda chimică (tratate cu acid clorhidric, reducere cu clorură stanoasă sau cu hidrosulfid de calciu la cald), hidrociclona și electroforeza. Considerând că tratamentul chimic este dificil și costisitor la scară industrială, am axat prezentul studiu pe ultimile două metode, respectiv hidrociclona și electroforeza.

Rezultate obținute

Din tabelul 1 rezultă caracteristicile chimice ale unor probe reprezentative dintre cele luate în lucru (probe ameliorate și neameliorate). În tabel, probele au fost grupate după criteriul similitudinii chimice.

Asupra caolinelor brute și tratate, în afara analizei chimice s-au mai efectuat următoarele determinări: analiza granulometrică, determinări

* Manuscris predat redacției la data de 3 octombrie 1976.

Compoziția chimică a caolinelor
(în %)

Nr. crt.	CAOLINUL	PC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O
1	German	10,91— 13,11	46,15— 54,25	30,84 37,22	0,72— 1,03	0,3— 0,86	0,08— 0,40	1,24— 1,54
2	Tip A	11,68	53,74	30,64	1,25	0,54	0,32	1,69
3	Tip A levigat	11,76	50,13	34,74	0,83	0,41	0,14	1,42
4	Tip A electroforat	12,16	48,60	36,15	0,72	0,32	0,12	1,32
5	Bulgar	11,99— 12,20	50,47— 50,72	34,17— 34,27	0,77— 1,17	0,40— 0,56	0,44— 0,64	1,30— 1,45
6	Tip B	9,10	51,48	34,37	0,87	0,80	0,63	2,43
7	Tip B levigat	10,50	48,12	37,73	0,72	0,68	0,53	2,23
8	Cehoslovac	13,30	47,02	36,50	0,63	0,85	0,34	2,26
9	Chinezesc	3,50	76,25	15,30	0,55	0,78	0,45	3,75
10	Tip C	5,31	71,96	15,69	1,53	1,99	0,17	2,60
11	Tip C levigat	5,63	67,18	20,87	1,04	1,68	0,10	2,16
12	Tip C electroforat	6,52	53,77	33,85	0,88	1,58	0,08	1,84

de pH, capacitatea de schimb ionic, gradul de alb, proprietățile de prelucrare (apa de fasonare, indice de plasticitate Pfefferkorn, puterea liantă), analiza termică diferențială, contracția de uscare și ardere la diferite temperaturi, capacitatea de absorbție, greutatea volumetrică și porozitatea în funcție de temperatura de ardere, rezistențele mecanice la încovoiere și la compresiune pe probe uscate și arse la diferite temperaturi.

Seleționind din totalitatea datelor obținute pe cele mai reprezentative și concludente, se pot face o serie de aprecieri în sprijinul posibilității înlocuirii unor sortimente de import cu materiile prime indigene din sortimentele A, B și C.

Asemănările care se pot observa din tabelul 1 se reproduc și în ceea ce privește granulozitatea probelor (tabel 2).

Analiza granulometrică relevă creșterea conținutului în minerale argiloase (caolinit, ilit) care au o finețe sub 5 μ , ca urmare a tratamentului prin levigare și electroforeză a caolinelor respective. Concomitent are loc o micșorare a conținutului în cuarț, feldspați, mică și a mineralelor accesorii cu fier, care au o granulație mai ridicată (peste 6 μ).

Valorile obținute pentru pH-ul probelor indică aceleași analogii ca și cele observate în urma determinărilor precedente menționate, între caolinul german (pH = 6–7) și proba A, caolinele bulgar și cehoslovac (pH = 4,5–5,8) și proba B, caolinul chinezesc (pH = 5–7,5) și proba C.

Tabelul 2

Compoziția granulometrică a caolinelor

Nr. crt.	CAOLINUL	$0 < 1 \mu$	$0 < 2 \mu$	$0 < 5 \mu$	$0 < 15 \mu$	$0 < 40 \mu$	$0 < 60 \mu$
1	German	1—50	4—59	65—72	80—92	86—97	90—
2	Tip A	32	43	64	79	83	85
3	Tip A levigat	45	58	70	83	93	96
4	Tip A electroforat	60	69	72	92	97	99
5	Bulgar	24—25	36—38	60—62	80—82	83—85	85—87
6	Tip B	29	34	43	53	54	55
7	Tip B levigat	42	51	49	58	63	65
8	Cehoslovac	75	77	85	88	91	93
9	Chinez sc	0	0	22	52	73	78
10	Tip C	0	0	13	50	67	77
11	Tip C levigat	2	12	27	54	75	82
12	Tip C electroforat	5	21	47	75	85	99

Prin levigare și electroforeză pH-ul probelor A, B și C se deplasează spre valori mai ridicate, atingând valorile maxime ale caolinelor din import.

Și în ceea ce privește capacitatea de schimb ionic se constată aceleași asemănări între caolinul de tip A și cel german (90—120 miliechivalenți/100 g caolin). Prin levigare și electroforeză capacitatea de schimb ionic atinge valori maxime, respectiv 121,54 și 124,78. Caolinul din sortimentul B fiind de tip ilitic are o capacitate de schimb ionic mai redusă (64,45), superioară celui bulgar (30—36,85), dar cu mult mai mică decât a celui cehoslovac (126,26). Prin levigare s-a obținut o valoare mai ridicată (72,65) pentru caracteristica de mai sus.

Gradul de alb al caolinului de tip A se situează sub valorile caolinelor din import (cuprinse între 74,4 % și 80,9 %) iar prin levigare și electroforeză el crește puțin (de la 67,2 % la 69,2 % și respectiv 69,8 %). Caolinul de tip B, cu o nuanță ușor mai deschisă (69,8 % grad de alb) se ameliorează prin levigare (până la 71,85 %). În schimb, caolinul de tip C are pentru unele probe (care depind de galeria de extracție) un grad de alb mai mare (79,5—82,2 %) decât al caolinelor străine, iar prin levigare și electroforeză valorile gradului de alb al caolinelor de tipul C cresc la 80,5 % și respectiv 84,2 %.

Studiul unor proprietăți tehnologice, cum sînt : apa de fasonare, indicele de plasticitate Pfefferkorn și puterea liantă, determinate conform STAS-urilor în vigoare [10] sînt indicate în tabelul 3, aceste proprietăți punînd în evidență, în general, aceleași analogii. Excepție face caolinul

Tabelul 3

Proprietăți tehnologice ale caolinelor

Nr. crt.	CAOLINUL	Apa de fasonare %	Indice de plasticitate Pfefferkorn	Putere liantă g/cm ²
1	German	45,86—53,66	51,50—58,00	49,13—78,93
2	Tip A	41,23	42	109,8
3	Tip A levigat	43,20	43,80	120
4	Tip A electroforat	47,64	48	124,55
5	Bulgar	38,13—39,04	46,5—49,5	156,20—166,60
6	Tip B	65,12	70	167,33
7	Tip B levigat	61,72	66	175,53
8	Cehoslovac	53,37	58,5	142
9	Chinezesc	36	37,5	34
10	Tip C	31,60	34	40,65
11	Tip C levigat	38,67	39,7	51,45
12	Tip C electroforat	40,27	45,5	69,88

din sortimentul B, cu valori mult mai ridicate decât ale celorlalte sortimente, întrucît, datorită structurii sale ilitice, reține o cantitate de apă zeolitică mult mai mare.

Prin levigare și electroforeză se observă îmbunătățirea și a proprietăților tehnologice.

Prin inobilare, caolinul de tip C devine suficient de plastic, apropiindu-se de caolinul de tip A și de cele străine.

Analizele termice diferențiale au pus în evidență efecte endoterme la 450°C și efecte exoterme la aproximativ 925°C, pentru majoritatea caolinelor studiate. Pentru caolinul de tip B apar în mod suplimentar efecte endoterme în jurul a 250°C și 550°C, fapt ce demonstrează încă o dată structura sa de tip ilitic. Unele probe din tipul de caolin C prezintă și ele un efect endoterm la 250°C iar altele cite un efect exoterm la 300°C, ilustrînd și prin analizele de mai sus neomogenitatea rocii respective în ceea ce privește constituienții mineralogici, în raport cu galeria de extracție. În urma levigării și electroforezei aceste efecte secundare sînt atenuate iar efectele principale (endoterm la 450°C și exoterm la 925°C) sînt accentuate.

Contrația la uscare a caolinului de tip A, comparabilă cu a caolinelor germane (6,6—10 %), crește ușor prin levigare și electroforeză, de la valoarea 6,40 % la valoarea 7,40 % și respectiv 7,80 %. În cazul caolinului

de tip *B* se produce o scădere neînsemnată iar în cazul caolinelor din tipul *C* (care în mod obișnuit au o contracție prea redusă și deci necorespunzătoare) prin levigare și electroforeză are loc o creștere importantă a contracției spre limitele uzuale. În cazul probei selecționate, această contracție crește de la 3 la 6 % și respectiv, la 6,25 %.

Valorile contracției totale la ardere, redată în fig. 1, sînt ușor mai ridicate la caolinele inobilate de tipul *A* față de caolinul brut, în timp ce la caolinele din categoria *C* inobilate creșterile sînt însemnate și uniformizate, apropiindu-se de caolinele de tip *A*. În figură, notațiile corespund nr.crt. al probelor din tabelele precedente.

Porozitatea probelor arse în funcție de temperatura de ardere este redată în fig. 2.

Caolinul de tip *A* brut vitrifică și expandează încă de la 1300°C, în timp ce probele levigate și electroforate vitrifică și expandează la temperaturi mai ridicate, datorită îndepărtării conținutului de fondanți ce conțineau fierul și alcaliile. Acelaș fenomen se observă și la caolinul de

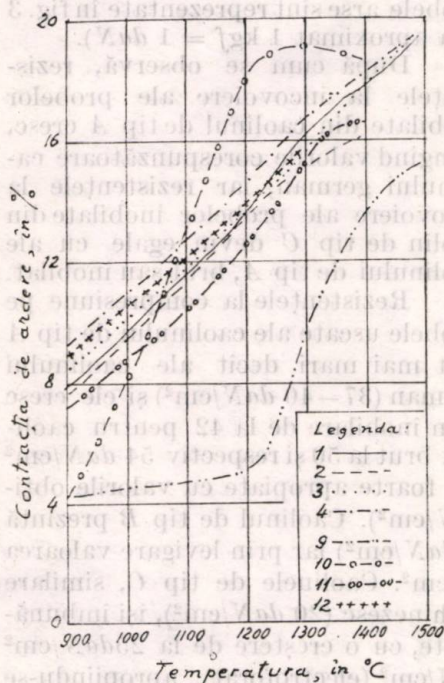


Fig. 1. Variația contracției totale la ardere a colinelor, funcție de temperatură: 1. german; 2. tip *A*; 3. tip *A* levigat; 4. tip *A* electroforat; 9. chinezesc; 10. tip *C*; 11. tip *C* levigat; 12. tip *C* electroforat.

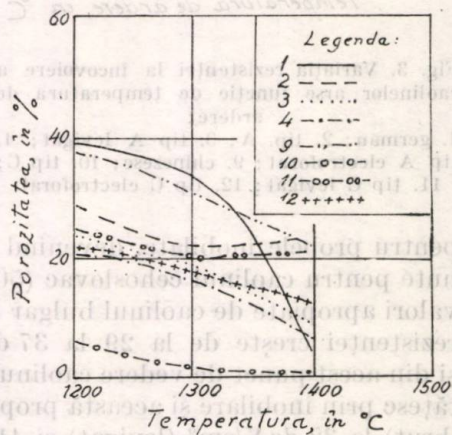


Fig. 2. Variația porozității probelor arse de caolin funcție de temperatura de ardere: 1. german; 2. tip *A*; 3. tip *A* levigat; 4. tip *A* electroforat; 9. chinezesc; 10. tip *C*; 11. tip *C* levigat; 12. tip *C* electroforat.

tip *C* care vitrifică și expandează încă de la 1200°C iar prin levigare și electroforeză vitrifierea și expandarea se deplasează spre temperaturi mai ridicate.

Rezistențele la încovoiere pe probele uscate ale caolinului de tip A cresc de la 18,2 daN/cm^2 pentru caolinul brut, la 23,6 și respectiv 26,8 daN/cm^2 la probele înobilate prin cele două metode, devenind comparabile cu cele mai mari valori ale caolinelor german și cehoslovac (28,4–30,9 daN/cm^2). Caolinul de tip B brut și înobilat are valori superioare din acest

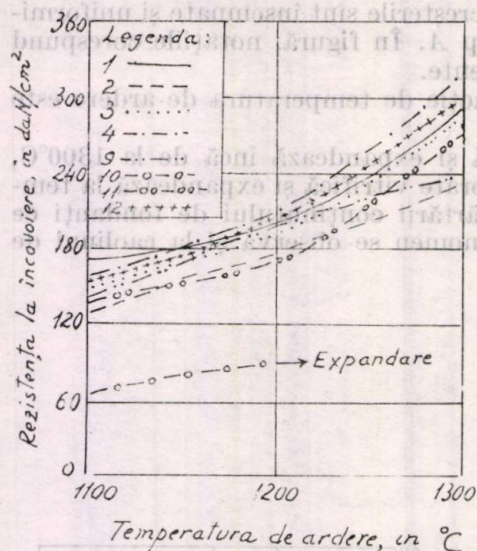


Fig. 3. Variația rezistenței la încovoiere a caolinelor arse funcție de temperatura de ardere:

1. german; 2. tip. A; 3. tip A levigat; 4. tip A electroforat; 9. chinezesc; 10. tip C; 11. tip C levigat; 12. tip C electroforat.

pentru probele înobilate, devenind deci foarte apropiate cu valorile obținute pentru caolinul cehoslovac (50 daN/cm^2). Caolinul de tip B prezintă valori apropiate de caolinul bulgar (34 daN/cm^2) iar prin levigare valoarea rezistenței crește de la 29 la 37 daN/cm^2 . Caolinele de tip C, similare și din acest punct de vedere caolinului chinezesc (20 daN/cm^2), își îmbunătățesc prin înobilare și această proprietate, cu o creștere de la 25 daN/cm^2 (brut) la 32 daN/cm^2 (levigat) și 41 daN/cm^2 (electroforat), apropiindu-se în acest mod de caolinele germane.

Rezistențele la compresiune pe probele arse la diferite temperaturi sînt prezentate în fig. 4.

Se observă că rezistențele caolinului de tip A înobilat cresc, depășind valorile corespondentului său german și ajungînd asemănătoare caolinului cehoslovac (480 daN/cm^2). Caolinul de tip C își îmbunătățește foarte mult prin înobilare rezistența la compresiune, apropiindu-se de caolinul german.

punct de vedere față de toate caolinele studiate (36,8 și respectiv 43,3 daN/cm^2). Caolinele de tip C au valori similare cu cel chinezesc (15,7 daN/cm^2) iar prin înobilare ele se apropie de caolinele de tip A brute sau înobilate și de cele german și cehoslovac. Se realizează o creștere de la 12,8 daN/cm^2 pentru caolinul brut de tip C, la 18,4 și 27,2 daN/cm^2 .

Rezistențele la încovoiere pe probele arse sînt reprezentate în fig. 3 (s-a aproximat 1 kgf = 1 daN).

După cum se observă, rezistențele la încovoiere ale probelor înobilate din caolinul de tip A cresc, atîngînd valorile corespunzătoare caolinului german, iar rezistențele la încovoiere ale probelor înobilate din caolin de tip C devin egale cu ale caolinului de tip A, brut sau înobilat.

Rezistențele la compresiune pe probele uscate ale caolinului de tip A sînt mai mari decît ale caolinului german (37–40 daN/cm^2) și ele cresc prin înobilare de la 42 pentru caolinul brut la 50 și respectiv 54 daN/cm^2

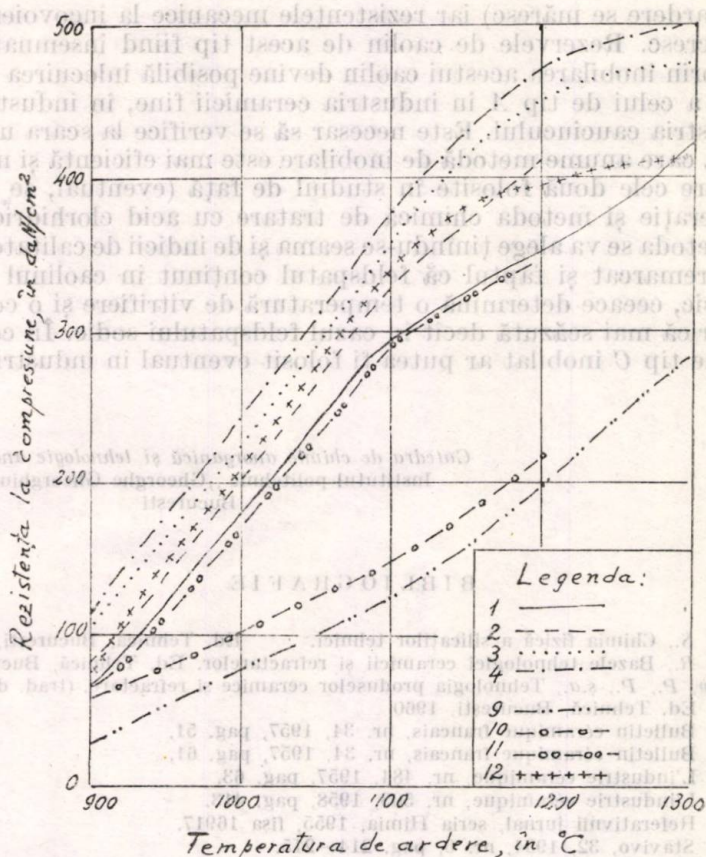


Fig. 4. Variația rezistenței la compresiune a caolinilor arse funcție de temperatura de ardere : 1. german ; 2. tip A ; 3. tip A levigat ; 4. tip A electroforat ; 9. chinezesc ; 10. tip C ; 11. tip C levigat ; 12. tip C electroforat.

Concluzii

Din datele experimentale prezentate rezultă că, supunând unui proces de inobilarie prin levigare și electroforeză caolinul de tip A, proprietățile de prelucrare, comportarea la ardere și rezistențele la încovoiere și compresiune se îmbunătățesc simțitor, apropiindu-se de corespondentele lui din import (caolinul german și cel cehoslovac).

Caolinul de tip B nu se modifică simțitor prin levigare iar electroforeza nu se poate aplica acestui tip de caolin.

Caolinul de tip C, foarte neomogen din punctul de vedere al compoziției mineralogice și chimice (întrucât el este un riolit în curs de caolinizare, conținând feldspat, caolinit, ilit, cuarț, mică și cantități variabile de minerale cu fier), dacă este supus unui proces de inobilarie prin levigare și electroforeză se ameliorează foarte mult în ceea ce privește proprietățile de prelucrare (plasticitatea crește), comportarea la ardere contracția de

uscare și ardere se măresc) iar rezistențele mecanice la încovoiere și compresiune cresc. Rezervele de caolin de acest tip fiind însemnate în țara noastră, prin înobilarea acestui caolin devine posibilă înlocuirea caolinelor străine și a celui de tip A în industria ceramicii fine, în industria hirtiei și în industria cauciucului. Este necesar să se verifice la scara unor instalații pilot, care anume metodă de înobilare este mai eficientă și mai economică dintre cele două folosite în studiul de față (eventual, se poate lua în considerație și metoda chimică de tratare cu acid clorhidric). Deosebite, metoda se va alege ținându-se seama și de indicii de calitate necesari.

De remarcat și faptul că feldspatul conținut în caolinul de tip C este potasic, ceea ce determină o temperatură de vitrifiere și o conductivitate electrică mai scăzută decât în cazul feldspatului sodic. În consecință, caolinul de tip C înobilat ar putea fi folosit eventual în industria electroceramică.

*Catedra de chimie anorganică și tehnologie anorganică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București*

BIBLIOGRAFIE

1. Solacolu, S., Chimia fizică a silicaților tehnici. Ed. Tehnică, București, 1969.
2. Dinescu, R., Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor. Ed. Tehnică, București, 1966.
3. Budnikov, P., P., ș.a., Tehnologia produselor ceramice și refractare. (trad. din lb. rusă). Ed. Tehnică, București, 1960.
4. * * * Bulletin céramique français, nr. 34, 1957, pag. 51.
5. * * * Bulletin céramique français, nr. 34, 1957, pag. 61.
6. * * * L'industrie céramique, nr. 484, 1957, pag. 63.
7. * * * L'industrie céramique, nr. 503, 1958, pag. 413.
8. * * * Referativnii jurnal, seria Himia, 1955, fișa 16917.
9. * * * Stavivo, 32, 1954, nr. 6, pag. 214—215.
10. * * * Colecția STAS-uri, dec. 1975.

Étude comparative des propriétés des certains allumosilicates améliorés pour l'industrie céramique

On présente des dates expérimentaux sur certaines propriétés des quelques matières premières indyghènes améliorées, en comparaison avec d'autres produits naturels utilisés dans l'industrie céramique.

C.Z.: 547.564.4+547.673:667.676

1-AMINO-2-FENOXI-4-HIDROXIANTRACHINONA, COLORANT DE DISPERSIE PENTRU FIBRE POLIESTERICE*

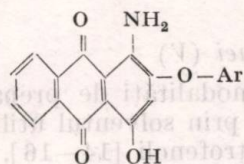
L. FLORU, C. TĂRĂBĂȘANU, MIHĂILĂ, FL. URSEANU

În lucrare se prezintă modul de obținere a unui colorant antrachinonic de dispersie: 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antrachinonă.

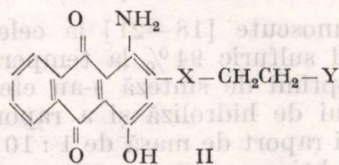
Se arată condițiile optime de dibromurare a 1-aminoantrachinonei, de hidroliză a 1-amino-2,4-dibromantrachinonei cu formare de 1-amino-2-brom-4-hidroxi-antrachinonă și fenoxilarea acesteia cu obținerea colorantului.

Introducere

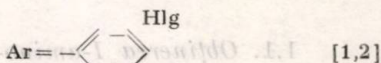
Coloranți de dispersie cu proprietăți tinctoriale remarcabile, derivații eterici ai antrachinonelor substituite cunosc în ultimii ani o aplicare tot mai largă. De un interes practic deosebit s-au dovedit a fi compuși cu structuri I și II



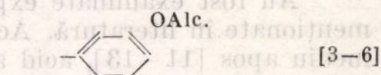
I



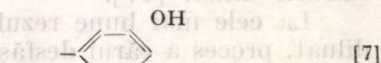
II



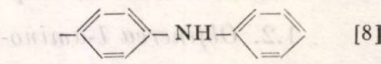
[1,2]



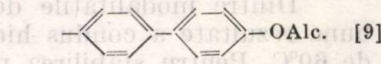
[3-6]



[7]



[8]



[9]

X=O,S
Y=Hlg,Ar,Alc. [10]

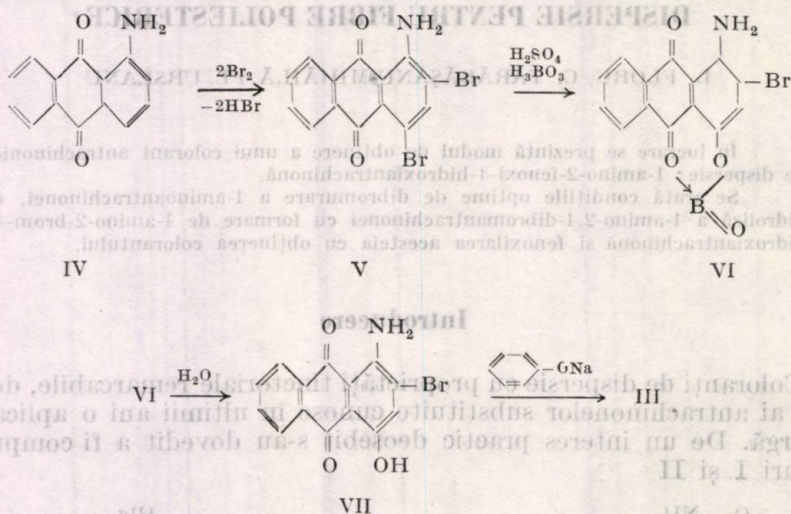
Domeniul de aplicabilitate al acestor coloranți este extins la toate sorturile de fibre poliesterice.

* Manuscris predat redacției la data de 11 noiembrie 1974.

În comunicarea de față, prezentăm rezultatele cercetărilor noastre experimentale privind posibilitățile de obținere ale colorantului DISPERSE RED — 60, III (I; Ar = $-\text{C}_6\text{H}_5$) pentru care nu există date de literatură privind modul de preparare al acestuia.

1. Rezultate și discuții

Pentru obținerea compusului III s-a utilizat următoarea succesiune de reacții, stabilită prin analogie cu datele existente în literatură pentru derivații înrudiți [1—9].



1.1. Obținerea 1-amino-2,4-dibromantrachinonei (V)

Au fost examinate experimental diversele modalități de preparare menționate în literatură. Acestea diferă între ele prin solventul utilizat: mediu apos [11—13], acid acetic glacial [14], nitrofenoli [14—16], acid sulfuric diluat [17].

La cele mai bune rezultate a condus bromurarea în acid sulfuric diluat, proces a cărui desfășurare se pretează la un control analitic prin cromatografie ascendentă pe hirtie.

1.2. Obținerea 1-amino-2-brom-4-hidroxiantrachinonei (VII)

Dintre modalitățile de hidroliză cunoscute [18—21] la cele mai bune rezultate a condus hidroliza în acid sulfuric 94% la temperatura de 60°C. Pentru stabilirea parametrilor optimi de sinteză s-au efectuat determinări variind concentrația agentului de hidroliză și a raportului reactanților în limite largi. Utilizarea unui raport de masă de 1 : 10 între compusul V și acidul sulfuric permite obținerea unor randamente de peste 95%.

1.3. Obținerea compusului III

Condensarea derivatului VII cu fenoxidul de sodiu nu este descrisă în literatura de specialitate. Prin analiza comparativă a posibilităților

de preparare a compuşilor de tip I [1—8] se pot desprinde următoarele concluzii :

— Reacţia de condensare se desfăşoară în prezenţa unui agent alcalin : hidroxid de potasiu, bicarbonat de potasiu, acetat de potasiu, mai frecvent utilizându-se hidroxidul şi carbonatul.

— Procesul are loc în solvent inert : nitrobenzen, diclorbenzeni, etc., sau în fenol topit la temperaturi situate între 130—180°C.

— Modalităţile de separare ale compusului III din masa de reacţie se realizează fie prin filtrare directă, după o prealabilă precipitare prin adaus de alcool sau acid clorhidric, fie prin îndepărtarea parţială sau totală a solventului.

În urma verificării experimentale a diverselor modalităţi de condensare s-a constatat că la cele mai bune rezultate se ajunge la utilizarea fenolului drept reactant şi mediu de reacţie, la un raport molar de 1 : 12 : 1,5 compus VII : fenol : KOH. Temperatura de condensare s-a situat între 110—120°C, după îndepărtarea prealabilă a apei rezultate la formarea fenoxidului de sodiu, prin distilare la presiunea atmosferică.

Separarea compusului III se poate realiza prin precipitare în masa de reacţie adăugând alcool etilic, când randamentele depăşesc 80 %.

Menţionăm că toate celelalte modalităţi de separare încercate : prin antrenarea parţială sau totală a solventului, filtrare directă sau acidulare au condus la produs III impur, necorespunzător sub aspectul proprietăţilor tinctoriale.

1.4. Control cromatografic

Puritatea produsilor şi evoluţia reacţiilor a fost urmărită prin cromatografie pe hirtie Whatman 3 impregnată cu o soluţie 10 % alfa-brom-naftalină în alcool etilic. La utilizarea acidului formic 98 % ca eluent, se obţin următoarele valori R_f :

$$\begin{array}{ll} R_f^{\text{IV}} = 0,75 & R_f^{\text{VII}} = 0,25 \\ R_f^{\text{V}} = 0,125 & R_f^{\text{III}} = 0,5 \end{array}$$

Utilizarea altor suporturi : silicagel, celuloză etc. prin cromatografie în strat subţire nu au condus la rezultate favorabile.

1.5. Probe tinctoriale

Compusul III se pretează la vopsirea fibrelor poliesterice prin procedeele cu carrier, la temperaturi înalte, pentru amestecuri de poliester-lină avînd o bună rezervă pentru lină, pentru amestecuri poliester-fibre celulozice şi la vopsirea fibrelor triacetat şi acetat de celuloză.

Rezultatele probelor tinctoriale sînt prezentate în tabelul 1 comparativ cu cele pentru etalonul Bayer.

2. Parte experimentală

2.1. Sinteza optimă a compusului V

Se dizolvă, la o temperatură sub 40°C, 112,5 g (0,5 mol) IV într-un amestec de 85 ml H_2SO_4 6 % şi 100 ml oleum 20 %, şi sub o bună agitare,

Proprietăți tinctoriale

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristici și rezistențe	Poliester		Triacetat		Acetat	
		Vopsire		Vopsire		Vopsire	
		Etalon	Probă	Etalon	Probă	Etalon	Probă
1	Cifra de difuzie	6	6				
2	Rezistențe la lumină zi 1/1	7a	7a	7a	7a		
	la xenotest 1/1	7	7	7	7	7	7
3	Sublimare	4-5	4-5				
4	Căldură uscată 160-210°C	5/3	5/3				
5	Călcăt uscat — imediat	5/5	5/5	4-5/5	4-5/5		
	— după 4 ore	5/5	5/5	5/5	5/5		
	Călcăt umed	5/5	5/5	5/5	5/5		
6	Apă rece	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/5/4-5	4-5/5/5	4/4/4-5	4/4/4-5
7	Apă de mare	4-5/5/5	4-5/5/5				
8	Spălat — la 40°C					4-5/4/4-5	4/4-5/4-5
	— la 60°C	4-5/4/5	4-5/4/5	4/4-5/5	4/4-5/5		
	— la 95°C	4-5/3/5	4-5/3-4/5	3/2/4	3/2/4		
9	Transpirație — pH = 5,5	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
	— pH = 8	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
10	Piuă alcalină	4-5/5/5	4-5/5/5				
11	Supravopsire cu acid acetic	4/3/3-4	4/3/3-4				
12	Frecare — uscată	5	5	5	5	4-5	4-5
	— umedă	5	5	5	5	3-4	4-5
13	Curățire cu solvenți triclor	4-5/5/5	4-5/5/5				
14	Acizi (H ₂ SO ₄ uscat)	5	5	5	5		
15	Alcalii	5	5	4	4		
16	Picătua de apă (uscat)	5	5	5	5		
17	Albire cu hipoclorit	4-5	4-5				
18	Fixotest — la 180°C	4-5/3-4/4	4-5/3-4/4	4-5/4/4	4-5/4/4		
	— la 200°C	4-5/2-3/3-4	4-5/2-3/3-4	4-5/3/3-4	4-5/3/3-4		
	— la 220°C	4/2/3-4	3-4/2/3-4	4/2/3-4	3-4/2/3-4		

se introduce în timp de 30 minute peste 1600—1800 ml apă, într-un balon prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare și refrigerent.

La temperatura de 25°C se adaugă sub agitare în timp de 1½ ore 60 ml Br₂ (180 g, 1,12 mol). După adăugarea bromului masa se încălzește după următorul regim de temperatură: pînă la 50°C — timp de 3 ore, la 50°C — timp de 3 ore, de la 50—70°C — timp de 2 ore, de la 70—80°C — timp de ½ ore, la 80°C — timp de o oră.

Excesele de brom și acid bromhidric sînt captate pe la partea superioară a refrigerentului și barbotate într-o soluție alcalină.

Se verifică cromatografie desfășurarea și sfîrșitul reacției, se distruge excesul de brom cu o soluție 20—30% de NaHSO₃. Se răcește masa la 60—70°C, se filtrează și se spală cu apă de 40°C pînă la reacție neutră.

După uscare se obțin 185 g V (*R* = 97%), cu p.t. = 219°C (după recristalizare din toluen p.t. = 222°C, ace roșii).

2.2. Obținerea compusului VII

Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru și o țeavă pentru evacuarea bromului și acidului bromhidric, se dizolvă la 60°C în 2000 g H₂SO₄ 94% 63 g acid boric. După dizolvare, la aceeași temperatură se adaugă în 30 minute, 190,5 g (0,5 mol) V. Masa se încălzește în 30 minute la 100°C, se menține la această temperatură o oră, după care se menține timp de 4 ore la 120°C. Are loc degajare de brom și acid bromhidric. Se iau probe pentru analiza cromatografică. Dacă reacția este terminată masa se răcește la 60—70°C și se toarnă în fir subțire peste 10 l apă. Precipită abundant VII care se filtrează la 70°C, și se spală cu apă caldă pînă la reacție neutră.

După uscare se obțin 152 g VII (*R* = 96%), sub formă de pulbere violacee. Recristalizată din dimetilformamidă rezultă cristale violet care se topesc cu descompunere la 243°C.

2.3. Prepararea colorantului de dispersie III

Într-un balon prevăzut cu agitator ancoră, termometru și refrigerent descendent, se introduc 560 g fenol topit și 80 g (1,43 mol) KOH. După solubilizarea KOH în fenol la 70—80°C, masa se încălzește la 160—165°C pînă ce încetează distilarea apei formate în reacție (circa 20 ml apă + 4—5 g fenol). Masa se răcește la 100°C, și în timp de o oră, sub agitare se adaugă 159 g (0,5 mol) VII. Temperatura se menține la 110—120°C, pentru a nu permite solidificarea masei. După terminarea adăugării se ridică temperatura la 150—155°C unde se menține timp de 5 ore. Se culeg, în timpul reacției, încă cîtiva ml apă + fenol.

Se verifică cromatografie sfîrșitul reacției, se lasă să se răcească sub agitare la 80—90°C și se adaugă în 30 minute 580 ml alcool etilic (refrigerentul se schimbă la reflux).

Masa precipită însă rămîne fluidă după adăugarea întregii cantități de alcool. Se mai menține încă o oră la 80°C sub o bună agitare, se lasă să se răcească la 35—40°C și se filtrează. Precipitatul rămas pe peretele vasului se mai spală cu 100 ml alcool, și se filtrează. Se scurge bine pe filtru și apoi se spală precipitatul pe filtru întîi cu apă rece, apoi cu apă de 60—70°C pînă la filtrat incolor.

După uscare se obțin 134 g III (*R* = 82%) pulbere roșu închis.

Filtratul care este format din alcool, fenol și colorant impurificat, se distilă recuperându-se 80 % alcool și circa 70 % fenol.

Concluzii

— S-a realizat un studiu experimental comparativ al diverselor posibilități de obținere a 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antrachinonei (III) colorant de dispersie valoros, cu un domeniu larg de aplicabilitate pe suporturi poliesterice sau de celuloză acetilată, a cărui preparare nu este prezentată în literatura de specialitate.

Rezultatele probelor tinctoriale atestă calitățile remarcabile ale produsului obținut, identice cu cele ale etalonului Bayer.

— S-a stabilit o modalitate de control analitic prin cromatografiere pe hîrtie a amestecurilor de compuși III, V și VII fapt ce permite verificarea purității acestora precum și controlul desfășurării diverselor reacții în care acești compuși intervin.

— Au fost stabilite condițiile optime de sinteză pentru derivații V și VII produși cu o aplicabilitate largă în tehnologia coloranților organici.

Catedra de chimie și tehnologie organică

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”

București

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Patent Germania 1 113 051 Aug. 1960; Chem. Abstr., 57, 9957 f (1962).
2. * * * Patent SUA 3 189 398 Iun. 1965; Chem. Abstr., 63, 7147 h (1965).
3. * * * Patent SUA 3 174 983 Mart. 1965.
4. * * * Patent Franța 1 497 689 Oct. 1967; Chem. Abstr., 69, 87 970 n (1968).
5. * * * Patent Franța 1 356 563 Mart. 1964; Chem. Abstr., 62, 5 367 b (1965).
6. * * * Patent R.F.G. 2 064 578 Iul. 1971; Chem. Abstr., 75, 130 780 p. (1971).
7. * * * Patent Anglia 1 212 206 (Noemb. 1970); Chem. Abstr., 74, 55 134 (1971).
8. * * * Patent Franța 1 477 434 Apr. 1967; Chem. Abstr., 67, 109 620 m (1967).
9. * * * Patent Cehoslovacia 123 304 Iun. 1967; Chem. Abstr., 67, 115 702 b (1967).
10. * * * Patent Anglia 835 819 Mai 1960; I.C.I.
11. * * * Patent U.R.S.S. 51 134 Mai 1937; Chem. Abstr., 33, 4 604.
12. Patent SUA 2 169 196 Aug. 1940; Chem. Abstr., 34, 1 034.
13. Frank Day, J. Chem. Soc., p. 816–818, 1939; Chem. Abstr., 33, 629 b.
14. F. Ullmann, O. Eiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 49, 2154–69 (1916).
15. * * * Patent Anglia 781 258 Aug. 1957; Chem. Abstr., 52, 2 920 (1958).
16. Angelo Mangini, Bruno Weger, Chim. ind. Bologna, 3, 223–31 (1942); Chem. Abstr., 39, 418.
17. BIOS Final Report 1 484, p. 5–6.
18. D.R.P. Patent 203083 Dec. 1906; Chem. Abstr. 3, 595.
19. Toshio Maki, Takao Mine, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 50, 150–151, 1947; Chem. Abstr. 44, 9151.
20. * * * Patent SUA 2 604 480 Iul. 1952; Chem. Abstr. 48, 12416.
21. * * * Patent SUA 2 640 061 Mai 1953, Chem. Abstr. 47, 8381.

1-Amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinone-, a New Dye from Polyester Fibres.

The preparation of 1-amino-4-hydroxy-3-phenoxanthraquinone, a disperse dye, is described in detail. 1-Amino-2,4-dibromoantraquinone, obtained by bromination from 1-aminoantraquinone, is hydrolyzed, followed then by phenoxylation to the desired product. The progress of the reaction by chromatographic analysis is also indicated. The tinctorial properties of the compound, as they were determined in dyeing polyesters as well as acetate and triacetate fibres, are remarkable.

REAȚII DE FORMARE A COMPLECȘILOR N-VINIL CARBAZOLULUI

MARGARETA TOMESCU, D. OANCEA, IOANA DEMETRESCU

S-au obținut combinațiile complexe ale NVC cu $Hg(II)$. Complecșii au fost caracterizați prin analiza chimică și spectre IR.

Numeroase publicații studiază efectul catalitic al sărurilor metalelor tranziționale, Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Ce, Ag [1—6] asupra vinil carbazolului. Natura și rolul speciei active în reacția de inițiere și propagare nu este pe deplin elucidată. După unii autori [6—7] inițierea decurge prin complecși cu transfer de sarcină.

Pentru clasificarea mecanismului de polimerizare este necesar să se examineze posibilitățile de complexare a monomerului cu sărurile metale. Este bine cunoscut că azotul puternic bazic din molecula vinil carbazolului are o reactivitate înaltă față de agenții electrofili, oglindită de calculele efectuate de Rembaum și colaboratorii [8] prin metoda ICAO.

Acest articol descrie complexarea vinil carbazolului cu azotatul de mercur bivalent, problemă care nu a fost studiată în literatura de specialitate.

Articolul face parte dintr-o serie de note care examinează polimerizarea vinilcarbazolului catalizată de săruri de mercur mono și bivalente.

Partea experimentală

Materiale

N-vinil carbazolul (NVC) „FLUKA” a fost recristalizat de două ori din metanol și uscat în vid ($P_t = 65,6^\circ C$).

Azotatul mercuric $Hg(NO_3)_2$ a fost folosit fără purificare prealabilă după uscarea în vid.

Complex. $Hg L_8(NO_3)_{22}$, brun-mov a fost sintetizat prin adăugarea picătură cu picătură, sub agitare a soluției apoase acidulate de $Hg(NO_3)_2$ peste soluția de NVC în acetonă. Reacția decurge în exces de NVC. Precipitatul brun-maron este separat prin filtrare, spălat cu apă și acetonă și uscat în vid.

* Manuscris predat redacției la data de 30 ianuarie 1976.

Calculat % : C, 71,95 ; H, 4,50 ; N, 6,00 ; Hg, 10,71

Găsit % : C, 72,70 ; H, 4,19 ; N, 5,94 ; Hg, 10,95

$P_t = 178^\circ\text{C}$.

Complex $\text{HgL}_4(\text{NO}_3)_2$ verde închis a fost obținut prin încălzirea complexului brun-mov. Aceeași formă verde se mai poate obține prin menținerea în soluție a precipitatului brun-mov, la temperatura ambiantă.

Calculat % : C, 61,34 ; H, 4,01 ; N, 5,12 ; Hg, 18,22

Găsit % : C, 60,37 ; H, 4,13 ; N, 5,18 ; Hg, 18,27

$P_t = 161^\circ\text{C}$

Temperaturile de topire au fost determinate la un microscop Heitzsch-Boetius.

Spectre IR

Spectrele IR ale NVC, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ și complexilor au fost înregistrate în domeniul 200 — 4000 cm^{-1} pe un spectrofotometru UR-10 Zeiss-Yena, folosind pastile de KBr.

Rezultate și discuții

Complexul $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{L}_8$ este o substanță colorată intens în brun-mov greu solubilă în majoritatea solvenților organici și stabilă în timp în stare solidă.

Formula brută care rezultă din analiza elementară corespunde la două structuri chimice probabile. Se poate formula combinația complexă în care cele patru molecule de NVC coordonate la atomul central de Hg sînt dimerizate. Această structură nu este confirmată de spectrul IR în care apar benzile caracteristice dublei legături vinilice.

Pe baza spectrului IR și instabilității în soluție și la încălzire, considerăm ca posibilă formarea unui aduct, în condițiile excesului de NVC în mediul de reacție. Legăturile slabe din aduct se desfac ușor prin încălzire sau în timp, în soluție, ca urmare a interacțiunii cu solventul. Are loc eliminarea a patru molecule de NVC din aduct și trecerea compusului în forma verde stabilă, căreia îi corespunde formula chimică $\text{HgL}_4(\text{NO}_3)_2$.

Examinarea spectrelor IR ale complexilor NVC oferă informații referitoare la structura chimică. Studiul spectral comparativ, efectuat asupra ligandului pur, azotatului mercuric și complexilor a permis atribuirea benzilor caracteristice.

Banda 3050 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) din ciclul carbazolic și din gruparea vinilică apare la aceeași frecvență, în ligand și complex.

Domeniul 1765 — 1735 cm^{-1} . Banda care apare la 1765 cm^{-1} în spectrul sării mercurice, în concordanță cu literatura de specialitate [9] este deplasată la 1735 și 1730 cm^{-1} în complexul $\text{HgL}_8(\text{NO}_3)_2$ și $\text{HgL}_4(\text{NO}_3)_2$.

Domeniul 1610—1645 ($\nu_{\text{C=C}}$ din legătura vinilică)

O trăsătură caracteristică spectrului IR a NVC este dubletul de la 1640, 1625 cm^{-1} , de intensitate medie, atribuite în literatură [10] rezonanței Fermi a vibrației fundamentale a dublei legături vinilice. În complexii studiați dubletul este deplasat spre frecvențe mai mici (1610 i, 1640 fs).

Domeniul 1510—1480 cm⁻¹ (ν_{C-N} , $C=C$)

Vibrația de valență a legăturilor cuplate C—N, C = C, apare în spectrul NVC la 1460 cm⁻¹ și este ușor deplasată la 1465 în spectrul complexelor. Intensitatea benzii este mai mare la complexul HgL₂(NO₃)₂.

Domeniul 1380—1400 cm⁻¹

Literatura de specialitate [9=11] indică domeniul 1340—1390 cm⁻¹ pentru ionul NO₃⁻. În spectrul Hg(NO₃)₂ banda apare la 1386 cm⁻¹, și este deplasată la 1396 cm⁻¹ în spectrul complexelor.

Domeniul 1310—1360 cm⁻¹ (ν_{C-N})

Vibrația de valență a legăturii C — N din aminele terțiare care apare în spectrul ligandului la 1325 cm⁻¹ este deplasată în spectrul complexelor la 1340 cm⁻¹.

Domeniul 865—860 (δ_{-CH-} , δ_{-CH_2})

Apariția celor două benzi în spectrul ligandului și complexului indică prezența legăturii vinilice. Vibrația de deformare în afara planului —CH= apare în spectrul ligandului la 965 cm⁻¹ și deplasat spre frecvențe mai mici, la 930 cm⁻¹ în spectrul complexelor. Vibrația de deformare în afara planului a legăturii =CH₂, apare la 865 cm⁻¹ în spectrul ligandului și la 860 cm⁻¹ în spectrele complexelor.

Frecvența benzilor caracteristice este în concordanță cu frecvențele 965,866 cm⁻¹ observate de Ellinger [10] la NVC.

Maximele benzilor sînt deplasate față de maximele raportate în literatura pentru grupa vinilică, 995—985 cm⁻¹ și 915—905 cm⁻¹ [11], datorită conjugării electronilor neparticipanți ai azotului din ligand, cu dubla legătură vinilică.

Domeniul 760—725 cm⁻¹ (γ_{C-N})

Benzile foarte intense cu poziție stabilă în spectrul NVC și complexelor la 755 și 725 cm⁻¹ sînt atribuite deformării în faza a celor cinci atomi de H, adiacenți din inelul benzenic.

Domeniul 820—840 cm⁻¹

Vibrația de deformare în plan a ionului NO₃⁻ apare în spectrul Hg(NO₃)₂ la 830 cm⁻¹ și este deplasată la 840 cm⁻¹ și respectiv 820 cm⁻¹ în spectrul combinațiilor HgL₈(NO₃)₂ și HgL₄(NO₃)₂.

Banda 445 cm⁻¹ (H_g-N)

Apariția unei benzi noi, în spectrul complexelor la 445 cm⁻¹ în concordanță cu literatura [9, 11] (440—540 cm⁻¹) confirmă coordinarea moleculelor de NVC prin electronii neparticipanți ai N, la ionul central de Hg (II).

BIBLIOGRAFIE

1. S. Tazuke, T. B. Tjoa, S. Okamura, J. Polym. Sci. A-1, 5 (8), 1911 (1967).
2. S. Tazuke, K. Nakagawa, S. Okamura, J. Polym. Sci. 3, 923 (1965).
3. C. H. Wang, Chem. Ind. (London), 751 (1964).
4. O. Solomon, N. Cobianu, S. Vasilescu, J. Polym. Sci. B 6, 551 (1968).
5. D. C. Phillips, D. H. Davies, J. D. B. Smith, Makromol. Chem. 169 177 (1973).
6. M. Biswas, P. K. Mishra, Makromol. Chem. 163, 37 (1973).
7. K. Tsuchi, K. Takakura, M. Nishii, K. Nagashi, S. Okamura, J. Polym. Sci. A-1, 4 2028 (1966).
8. A. Rembaum, A. M. Herman, R. Haak, J. Polym. Sci. B, 5, 407 (1967).
9. Dudley H. William, I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1968, George Thieme, Verlag — Stuttgart.
10. L. P. Elinger, Polymer 5 (11), 559 (1964).
11. Hugo Volkmann, Handbuch der Infrarot Spektroskopie, Verlag-Chemie 1972.

Formation Reactions of N-Vinyl Carbazol Complexes

Complex compounds of mercury (II) with N-vinyl-carbazole were obtained. These complex compounds were characterized by means of chemical analysis and IR spectrophotometric analysis.

C.Z.: 543.88:547.388.3

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A UNOR COMBINAȚII COMPLEXE BINUCLEARE ALE $ZnCl$ ȘI $NiCl$ CU HIDRAZINA*

SANDA FĂTU, MARIETA BREZEANU, MELANIA GUȚUL

S-a studiat descompunerea termică a unui număr de opt combinații complexe de tipul $Ni_xZn_y(N_2H_4)_{2(x+y)}Cl_{2(x+y)}$ în care $x + y = 1, 2, 3, 4, 5$.

În acest scop s-au utilizat metodele ATG; ATGD și ATD. Rezultatele obținute permit formularea unor concluzii referitoare la stabilitatea termică a acestor compuși. De asemenea s-au calculat parametri cinetici ai procesului de eliminare a hidrazinei din combinația $Zn(N_2H_4)_2Cl_2$.

Clorurile de zinc și nichel formează cu hidrazina combinații complexe stabile de tipul $Ni_xZn_y(N_2H_4)_{2(x+y)}Cl_{2(x+y)}$. În lucrarea de față ne propunem să caracterizăm comportarea termică a unor astfel de combinații. S-au utilizat combinații complexe sintetizate după procedeele descrise într-o notă anterioară. [1].

Trasarea simultană a curbelor de analiză termogravimetrică (ATG), termogravimetrică derivată (ATGD) și de analiză termică diferențială (ATD) s-au realizat cu ajutorul unui Derivatograf MOM Budapest, tip Paulik — Paulik — Erdey.

Rezultate și discuții

Curbele ATG, ATGD și ATD, corespunzătoare încălzirii combinațiilor complexe, cu viteze $\beta = 10^\circ C/min$. în domeniul de $t^\circ 20^\circ = 800^\circ C$, în atmosferă statică de aer, sînt prezentate în fig. 1 și 2.

Aceste curbe indică în unități arbitrare variația masei probei (Δm), viteza de variație a masei (dm/dt), respectiv diferența de temperatură (ΔT), dintre probă și materialul inert de referință. De asemenea se indică temperaturile la care încep, se desfășoară cu viteză maximă, sau încetează diferitele etape de descompunere termică. Pentru comparație curbele combinațiilor complexe de Zn și $Zn - Ni$ au fost redată în ambele figuri.

Curba ATG și ATGD referitoare la compusul $Zn(N_2H_4)_2Cl_2$ indică o primă etapă de descompunere în domeniul de temperatură de $200 - 320^\circ$. Variația masei corespunde eliminării unei molecule de hidrazină din combinațiile complexe.

* Manuscris predat redacției la data de 24 februarie 1977.

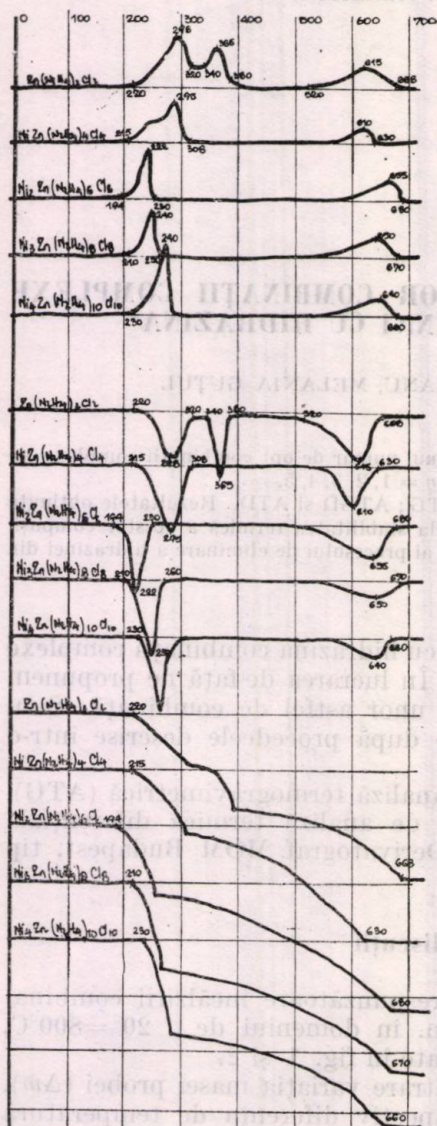


Fig. 1. — Curbele ATG, ATGD și ATD corespunzătoare descompunerii termice a compuşilor de tipul $\text{ZnNi}_n(\text{N}_2\text{H}_4)_{2(n+1)}\text{Cl}_{2(n+1)}$ $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

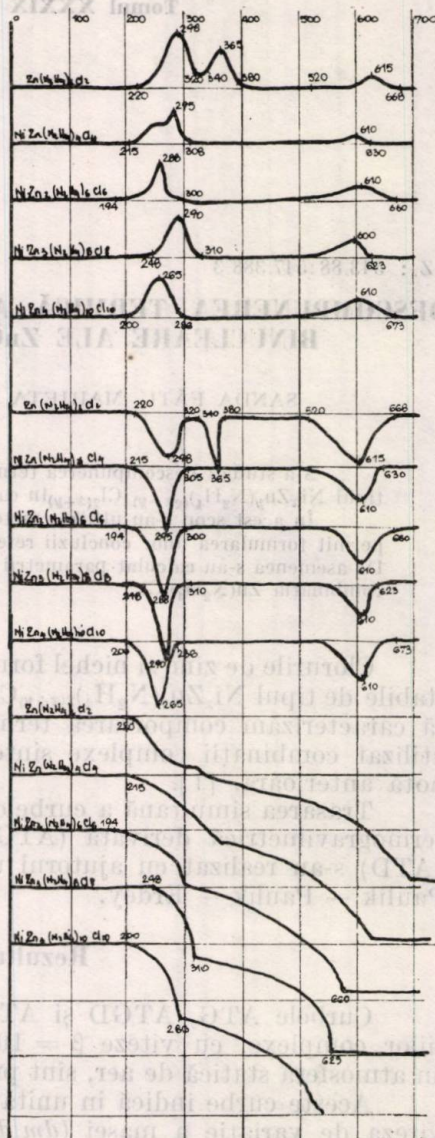
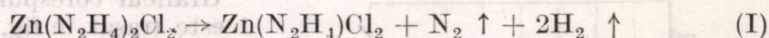


Fig. 2. — Curbele ATG, ATGD și ATD corespunzătoare descompunerii termice a compuşilor de tipul $\text{Zn}_n\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_{2(n+1)}\text{Cl}_{2(n+1)}$ $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

Maximum înregistrat pe curba ATD în același interval de temperatură arată că procesul este exoterm. Explicația constă în aceea că energia eliberată prin formarea produşilor de reacție este mai mare decât cea cheltuită pentru ruperea legăturilor dintre ionul metalic și ligand, precum și a celor dintre azot și hidrogen din molecula hidrazinei.

Dacă moleculele de hidrazină s-ar elimina ca atare în decursul descompunerii, procesul ar trebui să fie endoterm. În consecință procesul de eliminare a primei molecule de hidrazină din compusul cu zinc este reprezentat prin următoarea ecuație stoechiometrică :



Încălzirea bruscă, la temperaturi, ridicate, face ca descompunerea acestor compuși să devină explozivă, iar dacă se lucrează în aer are loc arderea hidrogenului ceea ce contribuie la creșterea efectului exoterm.

Etapă de eliminare a celei de a doua moleculă de hidrazină începe la temperatura de 320°. Nu s-a putut evidenția pe curba ATG un palier corespunzător terminării acestui proces, deoarece eliminarea celei de a doua molecule de ligand se suprapune parțial peste etapa descompunerii termice a clorurii de zinc. Produsul final al descompunerii îl constituie oxidul de zinc. Efectul exoterm observat pe curba ATD între 520° și 668° se poate atribui cristalizării produsului final de reacție.

Descompunerea termică a compușilor binucleari conținând zinc și nichel, $\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{N}_2\text{H}_4)_{2(x+y)}\text{Cl}_{2(x+y)}$, $x + y = 1, 2, 3, 4, 5$, se deosebește de cea a combinației $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ prin faptul că eliminarea tuturor moleculelor de hidrazină are loc în regim exploziv într-o singură etapă chiar și în condițiile utilizării unor viteze mici de încălzire.

Ultima etapă a descompunerii conduce în acest caz la formarea amestecurilor de oxizi ZnO , NiO .

Caracterul exploziv al descompunerii termice este cu atât mai pronunțat cu cât compusul conține mai multă hidrazină și cu cât valoarea raportului atomic Ni/Zn crește.

Este probabil că nichelul exercită o acțiune catalitică asupra procesului de descompunere termică a hidrazinei.

Acțiunea catalitică a nichelului asupra descompunerii hidrazinei în soluții a fost semnalată de către Ogg [2].

Un astfel de proces s-a observat și în fază gazoasă [3].

Caracterul autocatalitic al descompunerii combinațiilor complexe binucleare în fază solidă s-ar putea explica având în vedere proprietățile reducătoare ale hidrazinei prin formarea urmelor de nichel metalic. Odată format, chiar în cantități infime, nichelul metalic accelerează, conferind un caracter exploziv, descompunerea hidrazinei conținute în compus.

În vederea evaluării parametrilor cinetici ai procesului (I) s-au prelucrat date termogravimetrice cu ajutorul ecuației propuse de Coats și Redfern [4]:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] \quad n \neq 1 \\ -\log \left[-\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] \quad n = 1 \end{array} \right\} = \frac{E}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} - \log \left[\frac{Z R}{\beta \cdot E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \quad (1)$$

în care α — gradul de descompunere

T — temperatura absolută

R — constanta gazelor

β — viteza de încălzire
 n — ordinul de reacție
 E — energia de activare
 Z — factorul preexponențial.

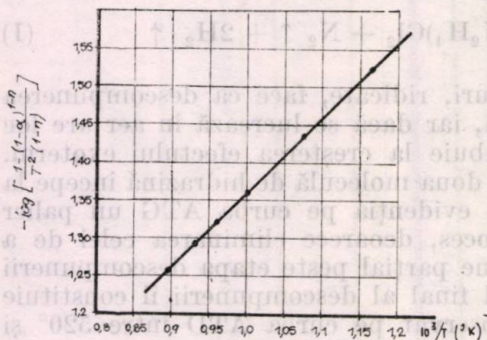


Fig. 3. — Verificarea grafică a ecuației Coats-Redfern pentru procesul $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2 - \text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

Graficul corespunzător ecuației 1 este trasat în fig. 3. Dependența liniară a funcției $-\log [\ln(1 - \alpha)/T^2]$ în raport cu valorile reciproce ale temperaturii absolute arată că datele experimentale verifică satisfăcător ecuația (1).

Energia de activare mică ($E = 4,6$ kcal/mol) precum și ordinul de reacție fracționar ($n = 2/3$) arată că viteza descompunerii este limitată de fenomenele fizice de transport de masă și căldură. În cazul compușilor binucleari nu s-au putut evalua parametrii cinetici dat fiind caracterul exploziv al descompunerii termice.

Concluzii

1 — Eliminarea hidrazinei din compusul $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ are loc în două etape, iar în cazul compușilor binucleari de tipul $\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{N}_2\text{H}_4)_{2(x+y)}\text{Cl}_{2(x+y)}$ într-o singură etapă, avînd un caracter exploziv.

2 — Eliminarea primei molecule de hidrazină din compusul $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ este controlată din punct de vedere cinetic atît de procesul chimic cît și cel de difuzie a componentei volatile prin fazele solide.

3 — Stabilitatea compușilor scade odată cu creșterea conținutului de hidrazină și a valorii raportului Ni/Zn.

4 — Caracterul exploziv al descompunerii termice al compușilor binucleari se explică prin formarea unor urme de nichel metalic care exercită o acțiune catalitică asupra descompunerii moleculelor de hidrazină.

Catedra de chimie și tehnologie anorganică
 Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
 București

BIBLIOGRAFIE

1. M. Brezeanu, M. Guțul — *Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”* București Seria Chimie — Metalurgie XXXIX Nr. 2/1977.
2. L. F. Andrieth, B. Acherson Ogg — *Kimia ghidrazina* Moscova. I—L. 1954, p. 52.
3. D. Fătu, E. Segal — *Analele Universității București, Seria Chimie*, XIX (2), 121 (1970).
4. A. W. Coats, P. J. Redfern, *Nature*, 21, 68 (1964).

The Cinetic Parameters of the Elimination of Hydrazine from $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ Compounds has Also Been Calculated

The thermal decomposition of complexes compounds of formula $\text{Ni}_x\text{Zn}_y(\text{N}_2\text{H}_4)_{2(x+y)}\text{Cl}_{2(x+y)}$ were studied.

In this purpose DTA, and differential thermogravimetric methods were used.

C. Z.: 546.98:545—2:535.243

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE UNOR COMPLECȘI AI PD(II) CU DERIVAȚI MONOSUBSTITUIȚI AI TIOUREEI*

CARMEN AMBRUȘ, NELLY DEMIAN

Lucrarea prezintă studii spectrofotometrice a trei noi complecși ai Pd(II) cu unii derivați monosubstituiți ai tioureei. Datele obținute permit să se tragă concluzii privind raportul de combinație, stabilitatea complecșilor și posibilitatea determinării cantitative a unor cantități mici de paladiu, folosind aceste thioamide. S-au stabilit, de asemenea, condițiile optime de lucru.

În continuarea preocupărilor în domeniul cercetării complecșilor paladiului cu amine s-au efectuat studii spectrofotometrice asupra unor noi combinații complexe ale Pd(II) cu trei derivați monosubstituiți ai tioureei. Liganzii folosiți au fost fenil-tiouree, 9-metil-fenil-tiouree și p-clor-fenil-tiouree.

Complecșii au fost sintetizați utilizând o soluție apoasă de PdCl_2 și o soluție alcoolică a tioamidei respective. Formarea complexului a fost urmărită prin măsurători spectrofotometrice. Cercetările au urmărit stabilitatea în timp a complecșilor, raportul lor de combinare și respectarea legii Lambert-Beer de către soluțiile diluate de complecși cum sint cele necesare în determinarea unor cantități mici de Pd(II).

Experimental

Cele trei amine folosite ca liganzi au fost sintetizate conform indicațiilor din literatură [1,2]. Amidele au fost purificate și s-au verificat punctele lor de topire.

Combinațiile complexe au fost obținute după următoarea metodă: în soluția apoasă de PdCl_2 s-a adăugat soluția în alcool-apă 1:10 de amidă sub agitare continuă, concentrația ambelor soluții fiind 1.10^{-3}M . Probele au fost completate apoi cu apă distilată la volum constant.

* Manuscris predat redacției la data de 18 mai 1977.

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate folosind un spectrofotometru VSU-2G Karl-Zeiss-Jena. Drept probă etalon, pentru toate determinările, s-a folosit o soluție de PdCl_2 de aceeași concentrație ca și soluțiile folosite în sinteza complexilor. Din această cauză spectrele s-au referit numai la absorbanta combinațiilor complexe. Culoarea probelor analizate se modifica în timp de la galben la roșu brun, în concordanță cu formarea de complex.

Rezultate și discuții

Pentru a stabili condițiile optime de lucru s-a determinat dependența absorbantei în funcție de lungimea de undă (fig. 1). Pentru toți complexii absorbanta maximă se produce la 388 nm. De aceea această lungime de undă a fost folosită în toate determinările ulterioare.

Dependența de timp a absorbantei la o concentrație constantă arată că absorbanta crește în timp rămânând constantă după cca. 30 min. chiar și după o perioadă de 6 zile (fig. 2).

Metoda rapoartelor molare [3,4] duce la concluzia că pentru toți complexii studiați există o absorbantă maximă la raportul metal : amidă 1 : 2 după cum rezultă din diagramele în care absorbanta este reprezentată în funcție de raportul amidă : metal (fig. 3).

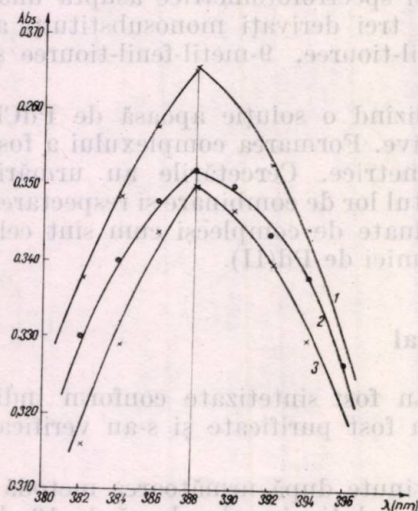


Fig. 1: Absorbantă în funcție de lungimea de undă :

- 1 — complex cu fenil-tiouree;
- 2 — complex cu o-metil-fenil-tiouree
- 3 = complex cu p-clor-fenil-tiouree

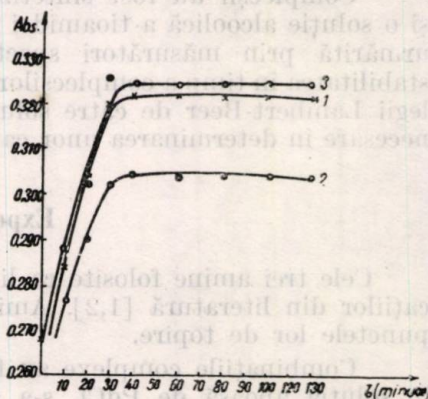


Fig. 2: Dependența absorbantei de timp

- 1 = complex cu fenil-tiouree
- 2 — complex cu o-metil-fenil-tiouree
- 3 — complex cu p-clor-fenil-tiouree

Respectarea legii Lambert-Beer pentru soluțiile combinațiilor complexe a fost verificată în limitele de concentrație $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ M calculat față de Pd(II) (fig. 4).

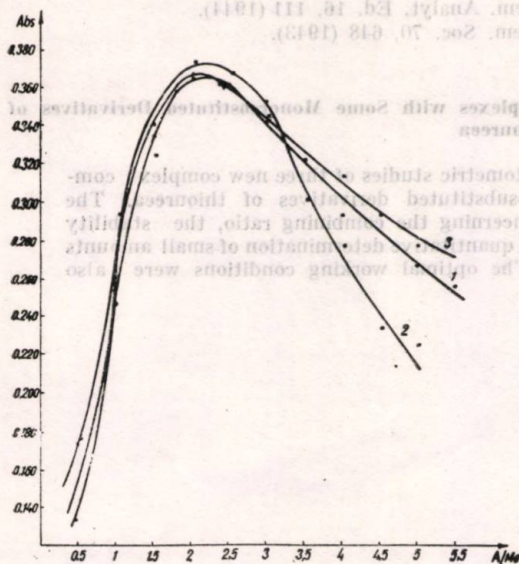


Fig. 3 : Absorbantă în funcție de raportul amidă : metal

- 1 = complex cu fenil-tiouree
- 2 = complex cu o-metil-fenil-tiouree
- 3 = complex cu p-clor-fenil-tiouree

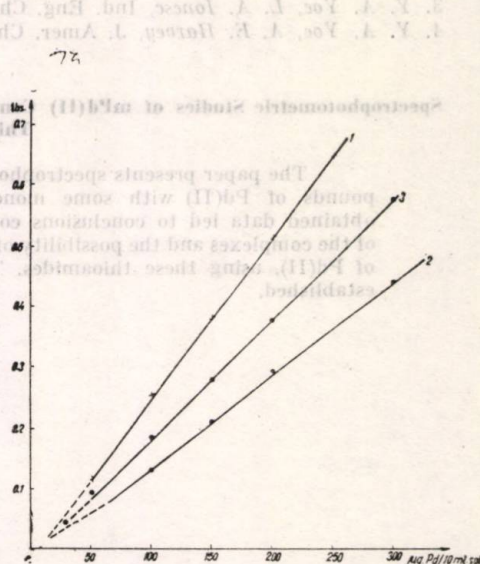


Fig. 4 : Verificarea legii Lambert-Beer

- 1 = complex cu fenil-tiouree
- 2 = complex cu o-metil-fenil-tiouree
- 3 = complex cu p-clor-fenil-tiouree

Concluzii

S-au sintetizat și s-au studiat spectrofotometric trei combinații complexe ale Pd(II) nementionate în literatură. Din datele obținute rezultă formarea unor complecși stabili în timp, stabilitate prevăzută deoarece clorura de paladiu fiind un acid Lewis slab prezintă o bună afinitate pentru liganzii cu sulf, care sînt baze Lewis slabe.

Diagramele care reprezintă dependența absorbantelor față de cantitatea de ligand adăugată indică un raport de combinare metal : amidă 1 : 2. Acest raport se regăsește la un număr foarte mare de complecși ai paladiului cu amine.

Buna reproductibilitate și sensibilitate a măsurătorilor spectrofotometrice pentru soluții cu concentrații foarte mici de Pd(II) permit dozarea, pe această cale a Pd(II).

Autorii își propun izolarea complecșilor din soluție și studierea lor folosind alte metode.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Kurzer, Org. Synth. 31, 8 (1951).
2. F. Kurzer, Org. Synth. 31, 21 (1951).
3. Y. A. Yoe, L. A. Ionesc, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 16, 111 (1944).
4. Y. A. Yoe, A. E. Harvey, J. Amer. Chem. Soc. 70, 648 (1943).

Spectrophotometric Studies of mPd(II) Complexes with Some Monosubstituted Derivatives of Thiourea

The paper presents spectrophotometric studies of three new complex compounds of Pd(II) with some monosubstituted derivatives of thiourea. The obtained data led to conclusions concerning the combining ratio, the stability of the complexes and the possibility of quantitative determination of small amounts of Pd(II), using these thioamides. The optimal working conditions were also established.

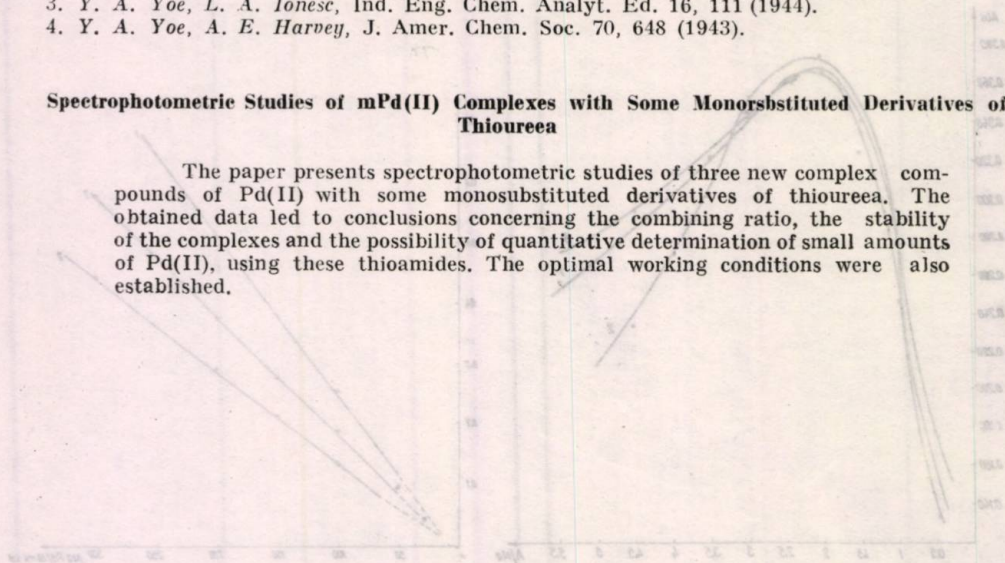


Fig. 3. Absorbance in function of the wavelength for the complexes of Pd(II) with monosubstituted thiourea derivatives: 1 - complex with 1-methylthiourea; 2 - complex with 1-ethylthiourea; 3 - complex with 1-propylthiourea.

Fig. 4. Verification of Lambert's law for the complexes of Pd(II) with monosubstituted thiourea derivatives: 1 - complex with 1-methylthiourea; 2 - complex with 1-ethylthiourea; 3 - complex with 1-propylthiourea.

Concluzii

S-au sintetizat și s-au studiat spectrophotometric trei combinații complexe ale Pd(II) nemendionate în literatură. Din datele obținute rezultă formarea unor complexe stabili în timp, stabilitate prevăzută de reacție cunoscută de paladiu fiind un acid Lewis slab prezintă o bună afinitate pentru ligandii cu sulf, care sînt baze Lewis slabe.

Diagramele care reprezintă dependența absorbantelor față de cantitatea de ligand adăugată indică un raport de combinare metal: amida 1:2. Acest raport se regăsește la un număr foarte mare de complexe cu paladiu cu amine.

Buna reproducibilitate și sensibilitate a măsurătorilor spectrofotometrice pentru soluții cu concentrații foarte mici de Pd(II) permit folosirea, pe această cale a Pd(II).

Autoarii își propun izolarea complexelor din soluție și studierea lor folosind alte metode.

C.Z. : 546.561.221:536.24

CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL OXIDĂRII SULFURII DE CUPRU SOLIDE *

F. OPREA, RODICA ROMAN

În cadrul lucrării se remarcă factorii cinetici care condiționează oxidarea Cu_2S .

Pe această cale se subliniază importanța fenomenelor de transport (transfer de masă și de căldură) în stabilirea mecanismului de reacție, indicându-se unele măsuri ce trebuie luate la prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase.

Introducere

În numeroase procese pirometalurgice, reacțiile gaz-solid joacă un rol important. Reacțiile care au loc în astfel de procese se produc la interfața dintre produsul inițial și final dînd (în cazul prăjirii) produse solide și gazoase, aceste reacții fiind reacții topochimice.

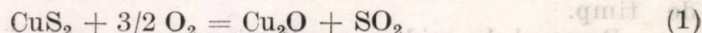
În determinarea mecanismului unei reacții gaz-solid trebuie să fie luate în considerare atît fenomenele chimice cît și cele de transport (transfer de căldură și de masă), ambele determinînd controlul vitezei de reacție.

În condiții reale este foarte dificil să se determine exact care din cei doi parametri controlează reacția, mai ales că ambele fenomene, chimice și de transport participă în același timp la controlul reacției dar cu intensități diferite.

În pirometalurgia cuprului stabilirea mecanismului oxidării sulfurii de cupru este un factor determinant într-o serie de operații metalurgice ca : prăjirea, topirea, convertizarea. În cadrul lucrării se caută să se elucideze rolul fenomenelor chimice și de transport la oxidarea Cu_2S , remarcîndu-se factorii cinetici de care trebuie să se țină seama în condițiile practice, ale operațiilor din pirometalurgia cuprului.

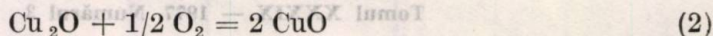
1. Mecanismul oxidării sulfurii de cupru solide în curent de aer

Oxidarea sulfurii de cupru în domeniul de temperatură $750=950^\circ\text{C}$, poate fi reprezentată prin următoarele reacții :



$$\Delta G_{850^\circ\text{C}}^\circ = -64,850 \text{ cal}$$

* Manuscris predat redacției la data de 3 iunie 1977



$$\Delta G_{850^\circ\text{C}}^\circ = -6\,090 \text{ cal}$$

Din diagrama echilibrului de faze Cu — S — O la 800°C (fig. 1) se observă că, în procesele de conversie a Cu_2S la CuO se formează inițial ca un produs intermediar oxidul Cu_2O . La o presiune parțială de oxigen

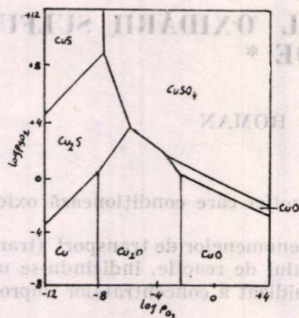


Fig. 1. Diagrama de echilibru de faze Cu — S — O la 850°C.

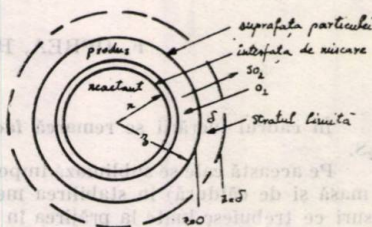


Fig. 2. Reprezentarea schematică a oxidării Cu_2S .

mai mare, Cu_2O este convertit la CuO . În ceea ce privește mecanismul de control al acestor procese nu există un punct de vedere unitar. După unele ipoteze viteza procesului este controlată de fenomenele de transport iar după altele de către fenomenele chimice ce însoțesc reacția propriu-zisă.

Factorii posibili de control a vitezei de oxidare a Cu_2S în curent de aer pot fi grupați astfel:

- a) difuzia reactanților prin stratul limită spre interfața gaz-solid;
- b) reacția chimică la suprafața de separație;
- c) difuzia produselor de reacție de la interfață.

În fig. 2 este reprezentată schematic oxidarea unei pelete de Cu_2S . Temperatura în centrul probei fiind mult diferită de temperatura la marginile probei, confirmă importanța efectului transferului de căldură în reacțiile cinetice. Reacția (1), fiind puternic exotermă sînt posibile diferențe mari de temperatură între frontul de reacție și mediu. De asemenea reacția (2) este la fel de rapidă ca și reacția (1). În fig. 3 este reprezentată creșterea temperaturii particulei minerale în timpul prăjirii datorită căldurii exotermice generate, la temperaturi variabile de prăjire. Se poate observa că în timpul perioadei inițiale temperatura particulei a fost mult mai mare decît a mediului; ulterior această diferență s-a micșorat, cele două temperaturi menținîndu-se aproape egale o perioadă mare de timp.

Procesul de oxidare a sulfurilor cuproase poate fi din punct de vedere termic împărțit în două perioade:

- a) perioada inițială denumită neizotermică
- b) perioada medie și finală denumită izotermică.

Dacă viteza de reacție este controlată chimic valoarea energiei de activare aparente este mare. Această energie poate fi calculată prin avansarea oxidării la diferite temperaturi experimentale (fig. 4 — Curbele Arrhenius pentru perioada inițială și perioada izotermică).

Energia de activare a fost pentru prima perioadă 25 Kcal/g mol iar pentru perioada următoare 6 Kcal/mol. Aceste valori demonstrează

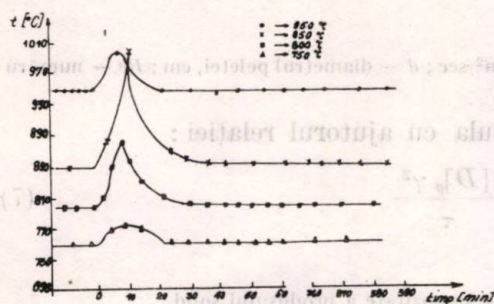


Fig. 3. Creșterea temperaturii particulei minerale în timpul prăjirii datorită generării căldurii exotermice, la diferite temperaturi de prăjire.

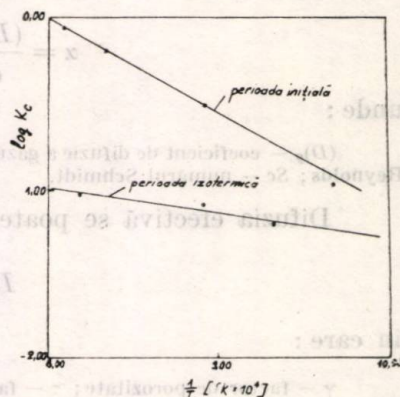


Fig. 4. Curbele Arrhenius pentru calcularea energiei de activare aparentă.

că fenomenele chimice pot avea un rol important în stabilirea mecanismului vitezei de reacție, dar aceasta nu înseamnă că transferul de masă și căldură nu poate fi factorul determinant.

S. Ramakrishna Rao și K. P. Abraham [1] au stabilit următoarea expresie pentru calculul vitezei teoretice în timpul perioadei neizotermice bazat pe efectul difuziei și al transferului de masă în timpul reacției cu condiția ca să fie cunoscute difuzia efectivă și coeficientul de transfer de masă :

$$n^{\circ} = \frac{[p_{O_2}]_g}{R \theta g [\Omega_M]_I} \quad (3)$$

în care :

$[p_{O_2}]_g$ — presiunea parțială de oxigen a gazului reactant ; R — constanta generală a gazelor ; $[\Omega_M]_I$ — rezistența la transferul de masă al gazelor reactante.

$$[\Omega_M]_I = \frac{1}{4\pi [D_{ef}]_I r_0} \left\{ \frac{1}{r^*} - 1 + \frac{[D_{ef}]_I}{\alpha_I r_0} \right\} \quad (4)$$

Înlocuind în ecuația (3) pe $[\Omega_M]_I$ se obține (5) :

$$n^{\circ} = \frac{[p_{O_2}]_g}{\frac{R \theta g}{4\pi [D_{ef}]_I r_0} \left\{ \frac{1}{r^*} - 1 + \frac{[D_{ef}]_I}{\alpha_I r_0} \right\}} \quad (5)$$

în care :

n° — viteza reacției, g mol/sec; $[p_O]_g$ — presiunea parțială de oxigen a gazului reactant; θ_g — temperatura mediului, °K; R — constanta generală a gazelor, atm/g mol°K; $[D_{ef}]_I$ — coeficient de difuzie efectivă; r_0 — raza inițială; r^* — raza adimensională a frontului de reacție (r/r_0); α_I — coeficient de transfer de masă, cm/sec.

Coeficientul de transfer de masă poate fi calculat din relația :

$$\alpha = \frac{(D)_g}{d} [2 + f(Re, Sc)] \quad (6)$$

unde :

$(D)_g$ — coeficient de difuzie a gazului, cm²/sec; d — diametrul peletei, cm; Re — numărul Reynolds; Sc — numărul Schmidt.

Difuzia efectivă se poate calcula cu ajutorul relației :

$$D_{ef} = \frac{[D]_g \gamma^2}{\tau} \quad (7)$$

în care :

γ — factor de porozitate; τ — factor de sinuozitate a produsului solid.

Viteza teoretică în timpul perioadei neizotermice din care se poate deduce efectul transferului de căldură se poate calcula cu relația :

$$n^\circ = \frac{(\theta_R - \theta_g)}{6\pi k r_0 \left[\left(\frac{1}{r^*} - 1 \right) + \frac{k}{hr_0} \right]} \quad (8)$$

unde :

H — căldura de reacție, cal/mol; θ_R — temperatura la frontul de reacție, °K; k — conductivitatea termică a produsului solid, cal/cm, sec°K; h — coeficient de transfer de căldură cal/cm², s°K.

Din datele din tabelul 1 se poate trage concluzia că reacția în perioada inițială este controlată de transferul de masă și căldură la începutul procesului de oxidare, după care efectul transferului de căldură devine mai puțin important datorită creșterii stratului de oxid format.

Tabelul 1
Viteza reacției obținute experimental și teoretic

Timp (minute)	Viteza reacției, g mol/sec		
	Experimental [1]	Cu ajutorul ecuației (3)	Cu ajutorul ecuației (6)
3	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$1,068 \times 10^{-5}$
8	$8,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$3,872 \times 10^{-5}$
12	$5,0 \times 10^{-6}$	$3,76 \times 10^{-6}$	$5,253 \times 10^{-5}$
18	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$1,221 \times 10^{-5}$

În timpul perioadei izotermice valorile mici ale energiei de activare aparente indică importanța mecanismului de transport în această perioadă. Se poate constata că și în această perioadă este valabilă ecuația (3). Rezistența la transferul de masă poate fi împărțită în :

— rezistența dată de stratul exterior limită :

$$\frac{1}{6 \pi r_0^2 [\alpha]_I} \quad (9)$$

— rezistența constantă dată de stratul de produs ($r_0 - r'_0$) deja format în timpul perioadei neizotermice :

$$\frac{r_0 - r'_0}{6 \pi r_0 r'_0 [D_{ef}]_I} \quad (10)$$

— rezistența dată de produsul obținut la timpul t de la începutul perioadei izotermice :

$$\frac{r'_0 - r_0}{6 \pi r_0 r [D_{ef}]_I} \quad (11)$$

Făcînd suma celor 3 rezistențe și înlocuindu-le în ecuația (3), se poate calcula viteza de reacție la un moment dat :

$$\frac{[p_{O_2}]_g}{n^0} = \frac{R \theta g}{4 \pi [D_{ef}]_I r'_0 \left(\frac{1}{r^{*k}} - 1 \right)} + R \theta g \frac{1}{4 \pi r_0^2 \alpha_I} + \frac{r_0 - r_0}{4 \pi r_0 r' [D_{ef}]_I} \quad (12)$$

în care :

$$r^* = r/r'_0.$$

Reprezentarea grafică a ecuației (12) — $[p_{O_2}]_g$ în funcție de $(1/r^{*k} - 1)$ este o linie dreaptă a cărei pantă ar da valoarea difuziei efective $[D_{ef}]$ și indirect coeficientului de transfer de masă $[\alpha_I]$.

Liniaritatea diagramei prezentate în fig. 5 pentru oxidarea peletelor de Cu_2S la $850^\circ C$ justifică importanța transferului de masă și arată că treapta chimică la interfața reacției nu poate juca un rol semnificativ în determinarea vitezei de reacție.

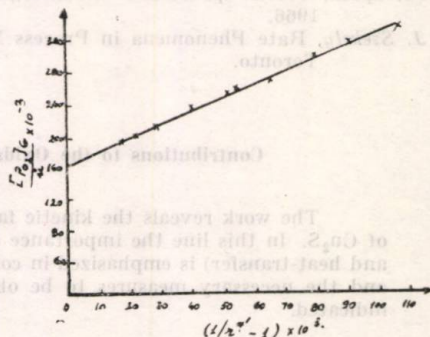


Fig. 5. Reprezentarea grafică a $[pO_2]$ în funcție de $(1/r^{*k} - 1)$ pentru peletele de sulfură de cupru care reacționează în curent de aer la $850^\circ C$.

Concluzii

Din analiza mecanismului de oxidare a sulfurii de cupru solide se poate desprinde concluzia că acest proces se poate împărți în două stadii : perioada neizotermică și perioada izotermică. În perioada neizotermică

inițial există o diferență apreciabilă de temperatură între particula minerală și mediu, care ulterior se micșorează și rămâne constantă un timp îndelungat.

Ca urmare a acestui fapt, în procesul de prăjire în strat fluidizat trebuie asigurate condiții hidrodinamice adecvate pentru a preîntîmpina creșterile excesive de temperatură în mijlocul particulelor, creșteri neseizabile cu ajutorul termocuplelor plasate în diferite zone ale reactorului. Aceste creșteri de temperatură neluate în considerare pot duce la apariția fazei lichide favorizînd aglomerarea stratului, aceasta cu atît mai mult cu cît efectul transferului de masă este mult mai semnificativ în masa produsului decît în stratul limită.

În ambele perioade, etapele difuzive ale procesului sînt cele care determină viteza procesului. Trebuie arătat că în acest caz, termodinamica procesului are un rol mai mult informativ. Din această cauză trebuie acordată o atenție deosebită fenomenelor de transport, facilitîndu-se realizarea unor condiții adecvate în spațiul de reacție.

Catedra de metalurgie a metalelor neferoase
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej,”
București

BIBLIOGRAFIE

1. S. Ramakrishna Rao, K. P. Abraham, Cinetica oxidării sulfurii de cupru, *Mettallurgica Transactions*, vol. 2, sept. 1971.
2. D. Hills, Rolul transferului de masă și căldură în reacțiile gaz — solid. *Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy*. London 1967.
3. Fl. Oprea, Teoria proceselor metalurgice. Editura Didactică și pedagogică, București 1966.
4. J. Szekely, *Rate Phenomena in Process Metallurgy*. New York — London Sydney — Toronto.

Contributions to the Oxidation Mechanism of Solid Cu_2S

The work reveals the kinetic factors which are involved in the oxidation of Cu_2S . In this line the importance of the transport phenomena (mass-transfer and heat-transfer) is emphasized in considering the possible reaction mechanisms and the necessary measures to be observed at the fluidized bed roasting are indicated.

Concluzii

Din analiza mecanismului de oxidare a sulfurii de cupru solide se poate desprinde concluzia că acest proces se poate împărți în două etape: perioada neizotermică și perioada izotermică.

C.Z.: 669.381:546.831.416.1

CONTRIBUȚII LA STABILIREA FAZELOR INTERMEDIARE DIN DIAGRAMA DE ECHILIBRU CU-ZR*

MARIA PETRESCU

Sînt prezentate proprietățile și interesul tehnic al aliajelor pe bază de cupru din sistemul Cu—Zr și se discută necesitatea precizării naturii fazelor intermediare din regiunea bogată în cupru a diagramei de echilibru Cu—Zr. Prin determinarea experimentală, cu ajutorul analizei cantitative cu microsonda electronică, a compoziției fazelor din straturile metalizate prin difuzie, formate prin depunerea pe cupru a zirconiului din electroliți de fluoruri topite, s-a stabilit că atât compusul Cu_3Zr cît și compusul Cu_5Zr_2 sînt prezenți în sistemul Cu—Zr. Au fost identificate în straturile de difuzie șase faze intermediare: Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr , Cu_5Zr_2 , Cu_3Zr_2 , CuZr_2 ; determinările nu exclud existența fazei CuZr din zona centrală a diagramei de echilibru Cu—Zr.

Introducere

Interesul actual pentru diagrama de echilibru Cu-Zr.

Determinarea naturii fazelor și a limitelor de compoziție ale acestora în funcție de temperatură, — informații asamblate sub forma diagramelor de echilibru fazic, — prezintă o importanță recunoscută în termodinamica aliajelor. Problema determinării precise a diagramei de echilibru fazic dobindește o importanță suplimentară, de ordin aplicativ, o dată cu intrarea aliajelor din sistemul respectiv în circuitul materialelor de interes tehnic, servind în acest caz la corelarea structurii și proprietăților aliajelor cu prelucrările și tratamentele aplicate materialului în procesele de fabricație.

O atare situație se întîlnește în cazul diagramei de echilibru fazic Cu—Zr, stabilită inițial din interes teoretic. Astăzi porțiunea bogată în cupru a diagramei prezintă un interes practic datorită recentelor utilizări pe care le-au primit bronzurile cu zirconiu în calitate de conductori electrici pentru temperaturi ridicate. În privința porțiunii bogate în zirconiu a diagramei de echilibru Cu—Zr, aceasta nu prezintă deocamdată un interes practic, atenția în domeniul aliajelor pe bază de zirconiu fiind polarizată de aliaje aparținînd altor sisteme. Aliajele bogate în zirconiu utilizate azi sînt de tip Zircalloy (circa 0,15% Sn, 0,12% Fe, 0,1% Cr, 0,05% Ni), în care micile adaosuri de staniu, fier, nichel și crom îmbună-

* Manuscris predat redacției la data de 1 iunie 1977.

tătesc considerabil rezistența la coroziune în mediu apos la temperatură ridicată, proprietate esențială în principala utilizare a zirconului și a aliajelor sale ca material recipient pentru combustibilul nuclear în reactorii nucleari.

Bronzurile cu zirconiu de tipul aliajelor Amzirc (circa 0,1–0,2% Zr), propuse ca materiale cu mare conductibilitate electrică și cu proprietăți mecanice speciale, sînt utilizate pentru colectoarele și comutatoarele motoarelor electrice mici folosite în aviație, care lucrează la temperaturi ce depășesc temperatura de recristalizare a aliajelor Cu–Ag, utilizare extinsă astăzi și la motoare mai puternice de tipul motoarelor de tracțiune. Folosirea aliajelor Cu–Zr pentru colectoarele motoarelor electrice a reprezentat prima aplicație la scară industrială, bazată pe o serie de cercetări de laborator efectuate în jurul anilor 1960 [1–3]. Această aplicație a pus în evidență următoarele avantaje ale bronzurilor cu zirconiu: duritate mai mare ca a cuprului și a aliajelor de cupru utilizate anterior în scopuri electrotehnice; posibilitate de sudare și brazare fără pierdere importantă de duritate; excelente caracteristici mecanice în direcție transversală și insensibilitate la efectul de creștătură și la oboseala datorită vibrațiilor; posibilitate de utilizare continuă timp îndelungat la temperaturi ridicate. Aceste calități recomandă bronzurile cu zirconiu pentru o serie de alte utilizări speciale: confecționarea electrozilor mașinilor de sudat prin rezistență cu o durată de funcționare dublă față de a altor materiale la sudarea oțelurilor; confecționarea soclurilor pentru dispozitivele semiconductoare ale transformatorilor de mare putere; conexiunile rigide între modulele calculatoarelor electronice de mare complexitate.

Bronzurile cu zirconiu destinate acestor utilizări speciale în electrotehnică și electronică sînt aliaje durificabile prin precipitare. Solubilitatea maximă la temperatură ridicată (circa 980°) a zirconului în rețeaua cristalină a cuprului se situează la 0,15% Zr [2] sau 0,24% Zr [4], iar după cercetări mai noi [5] are o valoare intermediară de 0,17% Zr; solubilitatea scade cu temperatura, concentrația zirconului în soluția solidă terminală pe bază de cupru devenind neglijabilă la temperatura camerei [6]. Prin călire de la temperatură înaltă (900°–980°) zirconul poate fi menținut în soluție și apoi precipitat sub forma primei faze intermediare din sistemul Cu–Zr, printr-un tratament termic de îmbătrînire la 400°–500°. Faza intermediară precipitată este fin dispersată în matricea de cupru producînd un efect de durificare structurală a aliajului. Un conținut de zirconiu mai mare decît solubilitatea maximă (circa 0,17% Zr) nu mai produce o mărire a efectului de durificare structurală, așa cum rezultă din diagramele compoziție-proprietăți din figura 1.

De remarcă că efectul de durificare structurală produs prin precipitare este relativ slab în aliajele Cu–Zr și nu este nici pe departe comparabil cu cel care se obține spre exemplu în aliajele Cu–Ber. [7] Proprietățile mecanice superioare ale bronzurilor cu zirconiu rezultă

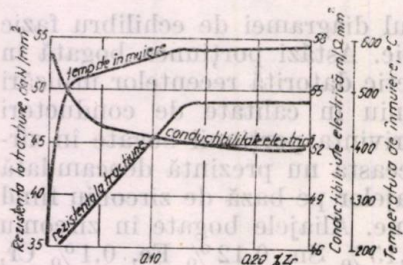


Fig. 1: Influența conținutului de zirconiu asupra proprietăților aliajelor Cu–Zr durificate prin precipitare (călire în apă de la 980° și îmbătrînire la 400°)

în principal din ecruisajul la rece și nu sînt modificate decît într-o măsură moderată prin precipitarea fazei secundare. Tratamentul de precipitare, datorită repartiției fine a celei de a doua faze, are ca efect blocarea dislocațiilor ceea ce ridică temperatura de recrystalizare și valorile caracteristicilor mecanice la cald ale aliajului. În figura 2 este pus în evidență efectul ecruisajului și al tratamentului de îmbătrînire asupra proprietăților mecanice la rece ale bronzului cu zirconiu; pentru comparație sînt date curbele acelorași proprietăți pentru aliajul Cu—Ag utilizat anterior în aceeași scopuri electrotehnice. Este de remarcă că atît la aliajul Cu—Zr cît și la aliajul Cu—Ag cauza principală a creșterii caracteristicilor de rezistență mecanică la rece o constituie ecruisajul. Tratamentul de durificare prin precipitare aduce un spor modest la creșterea rezistenței dar ameliorează considerabil ductilitatea aliajului Cu—Zr, așa cum rezultă din curbele alungirii relative din figura 2.

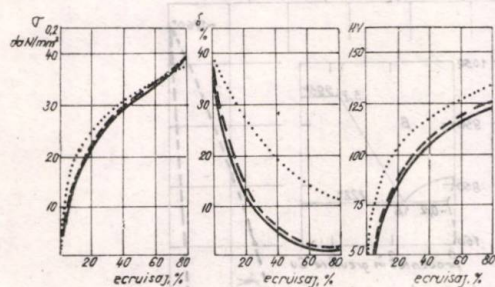


Fig. 2: Influența ecruisajului asupra proprietăților mecanice ale aliajelor Cu—Zr durificate prin precipitare

— — — — — Cu—Zr (călit la de 900° și ecruisat)
 Cu—Zr (călit de la 900°, ecruisat și îmbătrinit 2 ore la 400°)
 — — — — — Cu+0,1% Ag (recept la 500° și ecruisat)

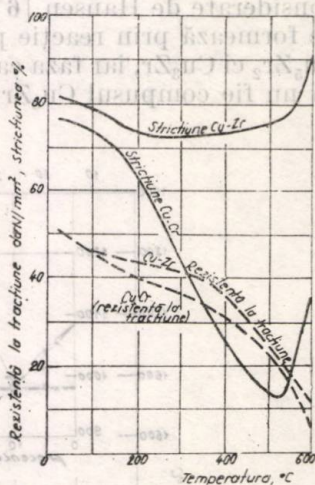


Fig. 3: Proprietățile mecanice la cald ale aliajelor Cu—Zr călite de la 950°, ecruisate 84%, îmbătrinite la 450° în funcție de temperatura de măsurare

Aliajele Cu—Zr ecruisate și durificate prin precipitare prezintă superioritate mai ales în privința proprietăților mecanice la cald, ceea ce le recomandă ca materiale electrotehnice de mare conductibilitate pentru temperaturi ridicate depășind aliajele clasice Cu—Cr sau Cu—Ni—Si. În figura 3 sînt comparate proprietățile mecanice la cald ale aliajului Cu—Zr de tip Amzire și ale unui aliaj Cu—0,7% Cr. Peste 100° aliajele Cu—Zr sînt superioare ca rezistență mecanică față de aliajele Cu—Cr, dar și mai important este faptul că buna rezistență la cald este însoțită în cazul aliajelor Cu—Zr de o ductilitate ridicată exprimată în valorile

mari ale stricțiunii. Această superioritate a aliajelor Cu—Zr care le asigură o excelentă tenacitate la cald este frapantă nu numai în comparație cu aliajele Cu—Cr dar și cu aliajele Cu—Ni—Si, aceste din urmă materiale fragilizându-se la cald probabil datorită unui fenomen de cavitație inter-cristalină. [8,9]

Rezultate

Diagrama de echilibru fazic Cu—Zr în forma publicată în atlasul diagramelor aliajelor binare al lui Hansen [6], — căreia nu i se aduc modificări esențiale în suplimentul editat ulterior de Elliot [10] — este reprodusă în figura 4, și este bazată pe datele lui Lundin ș.a., obținute prin analiza termică și microscopică a unor aliaje elaborate prin topire în arc, din zirconiu de puritate 99,8%. Diagrama cuprinde 5 faze intermediare, reprezentate prin compuși definiți: Cu_3Zr , Cu_5Zr_2 , Cu_3Zr_2 , CuZr , CuZr_2 . Fazele intermediare bogate în cupru, Cu_3Zr respectiv Cu_5Zr_2 sînt însă considerate de Hansen [6] îndoielnice, exprimîndu-se rezerva că faza care se formează prin reacție peritectică la 1070° ar putea să nu fie compusul Cu_5Zr_2 ci Cu_3Zr , iar faza care se topește congruent la circa 1100° este posibil să nu fie compusul Cu_3Zr ci Cu_4Zr .

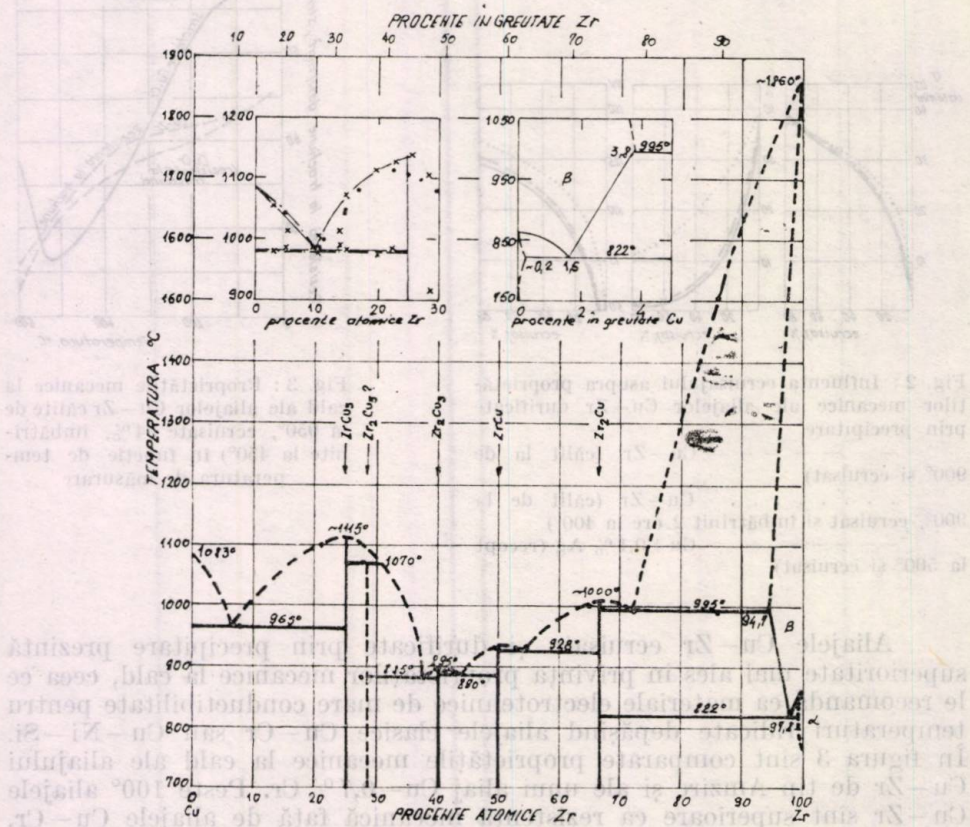


Fig. 4: Diagrama de echilibru fazic Cu—Zr

dustriale de tip Amzirc (cu 0,14% Zr) natura fazei precipitate după îmbătrânire la 510–566° nu a putut fi identificată, datorită dimensiunii prea mici a particulelor (<1.μ.).

Lucrări ulterioare [12, 13] confirmă existența compusului Cu_4Zr cu topire congruentă, dar ambele lucrări citate identifică în plus o nouă fază și anume Cu_5Zr care precede faza Cu_4Zr în diagrama $\text{Cu}-\text{Zr}$. Așa cum rezultă însă din schema prezentată în figura 4, nici aceste noi lucrări nu elucidează în mod concordant problema naturii fazelor bogate în cupru din diagrama de echilibru $\text{Cu}-\text{Zr}$: Astfel în lucrarea lui Hillmann ș.a. [12] primele trei faze ale sistemului sînt Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr , pe cînd în lucrarea lui Perry ș.a. [13] primele trei faze identificate sînt Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_5Zr_2 . Lucrarea lui Hillmann ș.a. [12] pune în evidență în total șase faze intermediare în sistemul $\text{Cu}-\text{Zr}$ (Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr , Cu_2Zr , CuZr și CuZr_2), și se bazează pe identificarea, prin măsurați de microdurate și analize cu microsonda electronică, a fazelor formate prin recoaceri de difuzie în cuplul $\text{Cu}-\text{Zr}$. Lucrarea lui Perry ș.a. [13] se ocupă numai de porțiunea bogată în cupru a diagramei $\text{Cu}-\text{Zr}$ și pune în evidență, în ordinea descrescătoare a conținutului de zirconiu, următorii compuși: Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_5Zr_2 . Studiul metalografic, prin analiză termodiferențială și prin analiză cu microsonda electronică efectuat de Perry ș.a. [13] asupra unor aliaje elaborate sub argon din zirconiu de puritate 99,99% supuse după solidificare unor recoaceri de lungă durată (7 zile la 900°) pentru realizarea echilibrului structural, a permis punerea în evidență a fazelor rezultate prin reacții peritectice lente, neobservate totdeauna în lucrările anterioare, cum sînt compușii Cu_5Zr și Cu_5Zr_2 .

Lucrările noastre, prin care au fost stabilite fazele intermediare ce se formează în sistemul $\text{Cu}-\text{Zr}$, se bazează pe studiul cu microsonda electronică a straturilor aliate cu zirconiu formate pe suprafața cuprului în cursul unui procedeu de metalizare prin difuzie. Zirconizarea cu difuzie a cuprului a fost efectuată printr-un procedeu nou de metalizare și anume prin depunerea catodică în atmosferă de argon a elementului de metalizare la temperatură înaltă dintr-un electrolit de fluoruri topite. Descrierea procedurii experimental precum și studiul influenței parametrilor procesului de metalizare (temperatură, durată, densitate de curent catodic) asupra constituției și structurii straturilor zirconizate pe cupru fac obiectul unei alte publicații [14], în lucrarea de față preocupîndu-ne de încadrarea în diagrama de echilibru $\text{Cu}-\text{Zr}$ a rezultatelor studiului fazelor prezente în straturile metalizate prin difuzie.

Efectuarea tratamentului de metalizare în diverse condiții ale procesului electrochimic de depunere a zirconiului din electrolit și ale procesului de difuzie în cupru a zirconiului depus, a condus la o mare varietate de structuri ale straturilor, acestea apărînd formate din zone succesive constituite din diverși compuși ai zirconiului cu cuprul. Întrucît la difuzia în sisteme plurifazice, în stratul de difuzie se formează numai zone care corespund cite unui domeniu monofazic al diagramei de echilibru, și nu apar amestecuri de faze (domeniile plurifazice ale diagramei de echilibru fiind redată prin saltul de concentrație între zonele monofazice din stratul de difuzie), o secțiune prin stratul metalizat prin difuzie reprezintă o succesiune de zone distincte, monofazice, ceea ce oferă condiții mai favo-

rabile de identificare a fiecărei faze decât microstructurile eterogene formate în aliajele rezultate prin solidificare.

Punerea în evidență a zonelor monofazice succesive din alcătuirea straturilor zirconizate prin difuzie a fost efectuată prin microscopie electronică cu baleiaj (imagini de topografie și imagini de compoziție produse de electronii retrodifuzati), iar identificarea fazei constitutive a fiecărei zone a stratului a fost făcută prin analiză cantitativă prin spectroscopie de raze X cu emisie directă la microsonda electronică. Descrierea metodei de analiză cantitativă a fost făcută într-o lucrare anterioară. [15]

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele microanalizei cantitative efectuate în diferitele zone succesive din straturile zirconizate formate prin difuzie pe suprafața cuprului, pentru o varietate de condiții de depunere catodică a zirconiului dintr-un electrolit constituit dintr-un amestec de fluoruri alcaline (eutecticul ternar $\text{NaF}-\text{KF}-\text{LiF}$) și fluorură dublă de zirconiu și potasiu (K_2ZrF_6) adăugată în proporție corespunzătoare unui conținut de 3% moli ZrF_4 . Parametrii procesului de metalizare cu difuzie au fost variați în limitele 2–6 ore (pentru durata de tratament) 600–800° (pentru temperatura tratamentului) și 5–39 mA/cm² (pentru densitatea catodică de curent). În tabelul 3 rezultatele din probe diferite au fost grupate după valori comune de concentrație, pentru a pune în evidență fazele intermediare care s-au format prin procesul de difuzie. Precizia determinărilor conținutului de cupru pe care s-a bazat identificarea fazelor, a fost foarte bună în special pentru fazele bogate în cupru (<2% eroare).

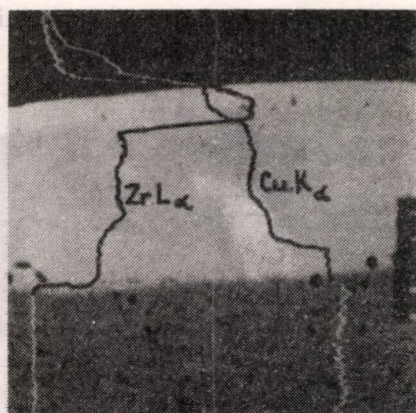
Rezultatele din tabelul 1 indică o mare frecvență de apariție a fazelor din extremitățile diagramei de echilibru, respectiv a fazelor bogate în cupru (Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr) sau bogate în zirconiu (CuZr_2). În contrast cu aceasta, fazele din zona centrală a diagramei de echilibru au fost identificate mai rar în straturi (Cu_5Zr_2 , Cu_3Zr_2) sau nu au fost identificate de loc (CuZr).

Considerăm că ocurența fazelor observate în determinările noastre (tabelul 1) este o consecință a particularităților procedurii de metalizare cu difuzie aplicat. La formarea straturilor metalizate prin acest procedeu concură două procese concomitente, a căror viteză de desfășurare este influențată în mod relativ independent de parametrii tratamentului și anume: viteza de depunere a elementului de metalizare (în cazul de față zirconiu) este determinată în esență de densitatea catodică de curent a procesului electrochimic, pe cînd viteza de difuzie a metalului depus (difuzia zirconiului în cupru) este determinată în principal de temperatura tratamentului. Modificarea condițiilor de tratament poate duce chiar la transformarea procesului de metalizare cu difuzie într-un proces de metalizare simplă (electroplacare), atunci cînd viteza de depunere la catod a elementului de metalizare depășește posibilitățile acestuia de a difuza în metalul suport. Astfel micrografiile din figurile 6 (a, b, c) ale unui strat metalizat prin depunerea zirconiului pe cupru la 800° pun în evidență, în zona exterioară a stratului, o peliculă de compus CuZr_2 formată prin difuzie. Micrografiile din figurile 7 (a, b) și 8 (a, b, c) ale straturilor metalizate la temperaturi mai joase (700°, respectiv 600°), la care posibilitățile de difuzie au fost mai reduse, prezintă la exteriorul stratului o peliculă de zirconiu pur, a cărei grosime crește cu scăderea temperaturii tratamentului.

Tabelul 1

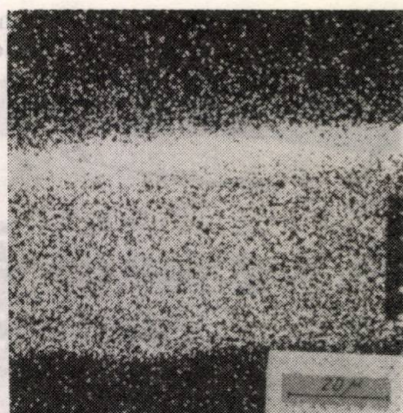
Compoziția fazelor intermediare Cu-Zr formate în diverse condiții ale tratamentului de zirconi-zare cu difuzie la eprului

Compusul stoechiometric	% gr. Cu în compusul stoechiometric	% gr. Cu determinat experimental	Abaterea determinării în raport cu compoziția stoechiometrică, %
Cu ₃ Zr	77,77	77,30	-0,6
		78,69	+1,2
		76,98	-1,0
		79,32	+2,0
		76,32	-1,9
		79,80	+1,3
		76,08	+2,2
		76,10	-2,1
		77,04	-0,9
		78,51	+1,0
		78,50	+0,9
		media 77,69	media -0,1
Cu ₄ Zr	73,59	72,91	-0,9
		73,48	-0,1
		74,35	+1,0
		72,66	-1,3
		74,55	+1,3
		73,00	-0,8
		73,00	-0,8
		72,07	-2,0
		74,38	+1,0
		media 73,38	media -0,8
Cu ₃ Zr	67,63	67,07	-0,8
		69,93	+3,4
		69,44	+2,7
		68,79	+1,7
		67,78	+2,2
		68,40	+1,1
		69,98	+3,5
		68,13	+0,7
		media 68,69	media +1,6
Cu ₅ Zr ₂	63,52	64,00	+0,8
		62,21	-2,0
		media 63,11	media -0,6
Cu ₃ Zr ₂	51,10	52,99	+3,7
CuZr	41,06	—	—
		27,30	+5,7
		25,30	-2,0
		28,38	+9,9
		26,11	+1,1
CuZr ₂	25,83	26,14	+1,2
		media 26,65	media +3,0



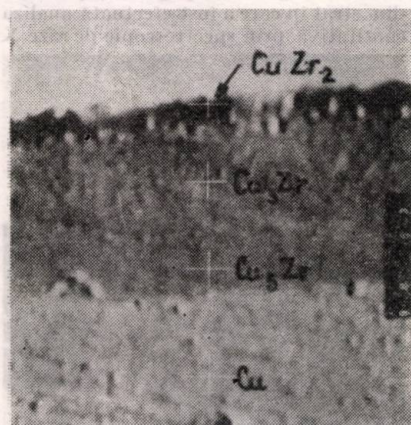
(a)

— 6a : imagine de compoziție și profilele de intensitate ale radiațiilor X caracteristice emise de probă (ZrL_{α} și CuK_{α})



(b)

— 6b : imagine de raze X (ZrL_{α})



(c)

— 6c : imagine de topografie și punctele din strat în care a fost efectuată analiza cantitativă prin spectroscopie de raze X

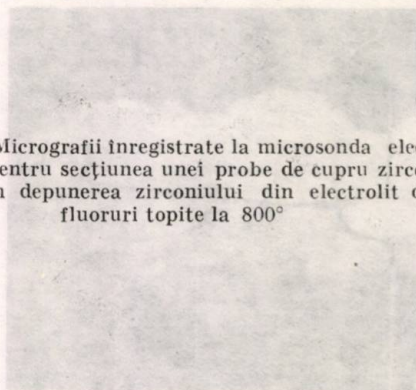
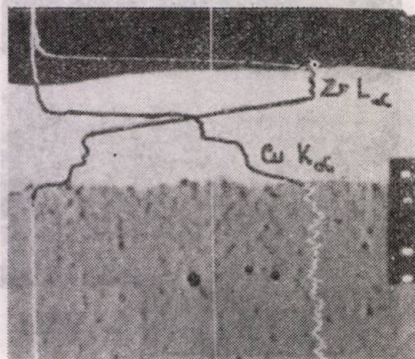


Fig. 6 : Micrografii înregistrate la microsonda electronică pentru secțiunea unei probe de cupru zirconizat prin depunerea zirconului din electrolit de fluoruri topite la 800°

În aceste condiții, fazele din regiunea centrală a diagramei de echilibru (Cu_3Zr_2 , $CuZr$) sînt prezente în strat pe grosimi foarte mici ceea ce face dificilă punerea lor în evidență. Ca urmare frecvența de apariție în determinările noastre a fost mică (cazul compusului Cu_3Zr_2) sau nulă (cazul compusului $CuZr$).

Grosimea relativă a zonelor succesive monofazice în strat se schimbă mult la modificarea condițiilor tratamentului de metalizare cu difuzie prin depunerea catodică din halogenuri topite a elementului de metalizare. Ca urmare unele faze intermediare ale diagramei de echilibru nu au fost identificate în unele straturi datorită grosimii foarte mici cu care participau la structura stratului. În aceste condiții fazele intermediare existente în diagrama de echilibru $Cu-Zr$ nu au fost puse în evidență în totalitatea lor în succesiunea aceluiași strat, dar constatarea prezenței lor în straturi

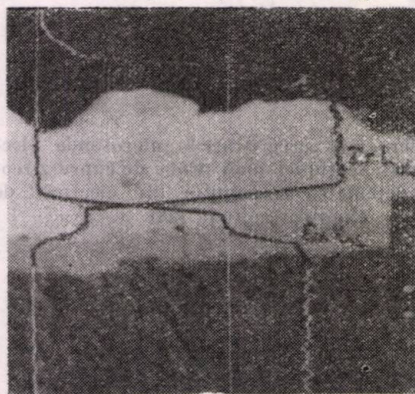
diferite permite să se tragă concluzii demne de încredere datorită faptului că numărul straturilor studiate a fost mare.



(a)

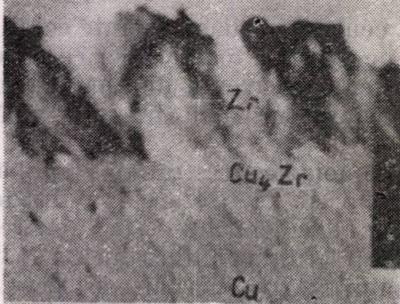
Fig. 7: Micrografii produse de electronii retrodifuzati în secțiunea unei probe de cupru zircoizată la 700°

— 7a: imagine de compoziție și profilele de intensitate ale radiațiilor caracteristice emise de probă (ZrL_{α} și CuK_{α})



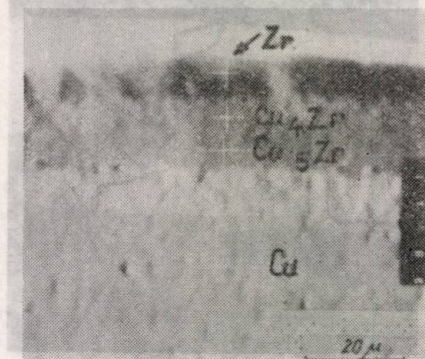
(a)

— 8a: imagine de compoziție și profilele de intensitate ale radiațiilor caracteristice emise de probă (ZrL_{α} și CuK_{α})



(c)

— 8c: imagine de topografie și punctele din strat în care a fost efectuată analiza cantitativă prin spectroscopie de raze X



(b)

— 7b: imagine de topografie și punctele din strat în care a fost efectuată analiza cantitativă prin spectroscopie de raze X



(b)

— 8b: imagine de raze X (ZrL_{α})

Fig. 8: Micrografii înregistrate la microsonda electronică pentru secțiunea unei probe de cupru zircoizată la 600°

Concluzii

Lucrările noastre au pus în evidență șase faze intermediare în sistemul de aliaje Cu—Zr și anume: Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr , Cu_5Zr_2 , Cu_3Zr_2 , CuZr_2 . Din motivele discutate la prezentarea rezultatelor, absența în determinările noastre a compusului CuZr , identificat în mod cert de alți autori în aliaje Cu—Zr obținute prin alte tehnologii, este explicabilă și ca urmare nu avem temeiuri să îl excludem. Contribuția esențială pe care o aduc determinările noastre constă în elucidarea chestiunii controversate a compuşilor din regiunea bogată în cupru a diagramei de echilibru fazic Cu—Zr, prin precizarea faptului că atât compusul Cu_3Zr cât și compusul Cu_5Zr_2 , identificați în mod separat dar nu concomitent în lucrările din literatura mai nouă a acestei probleme, apar în structurile formate prin difuzie

*Catedra de metalurgie fizică și studiul metalelor și semiconductorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București*

BIBLIOGRAFIE

1. W. Hodge, P. W. Nippert, *Electrical Manufacturing* (1956) p. 95.
2. M. J. Saarivirta, *Trans. Mer. Soc. AIME* 218 (1960) p. 431.
3. M. J. Saarivirta, P. P. Tauenblat, *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960) p. 935.
4. W. Showak, *Trans. Met. Soc. AIME* 224 (1962) p. 1297.
5. M. J. Donachie, *J. Inst. Metals*, 92 (1963—1964) p. 180.
6. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc. Graw-Hill, New York, (1958).
7. G. E. Darwin, J. H. Buddery, *Beryllium*, Butterworth Scientific Publications, London (1960) p. 322.
8. R. M. Sergeant, *J. Inst. Metals*, 96 (1968) p. 197.
9. H. Bovet, *Pro Metal* 77 (1960) p. 375.
10. R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys—First Supplement*, Mc. Graw-Hill, New York, (1965).
11. C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson, M. Hansen, *Trans. Met. Soc. AIME*, 197 (1953) p. 273.
12. G. Hillmann, W. Hofmann, *Z. Metallkunde*, 56 (1965) p. 279.
13. A. J. Perry, W. Hugg, *J. Inst. Metals*, 100 (1972) p. 378.
14. S. Gâdea, N. Petrescu, M. Petrescu, M. Brichi, A. Ștefănescu, sub tipar.
15. S. Gâdea, M. Petrescu, D. Bojin, *Bul. Inst. politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”*, București, seria Chimie—Metalurgie, 39 (1977) nr. 2 p. 85.

Contributions to the Intermediary Phases of the Cu-Zr Equilibrium Diagram

The properties and the technical interest of the copper based Cu—Zr alloys are presented and the need for a precise knowledge about the nature of the intermediary phases in the copper rich region of the Cu—Zr equilibrium diagram is discussed. By means of quantitative microprobe analyses of the diffusion coatings formed by the cathodic deposition of zirconium on copper from molten fluorides electrolytes, it was established that both Cu_3Zr and Cu_5Zr_2 compounds are present in the Cu—Zr system. Six intermediary phases were identified in the diffusion coatings, namely: Cu_5Zr , Cu_4Zr , Cu_3Zr , Cu_5Zr_2 , Cu_3Zr_2 , CuZr_2 . The determinations do not exclude the existence of a seventh phase CuZr in the central region of the Cu—Zr equilibrium diagram.

Concluzii

Lucrările noastre au pus în evidență șase faze intermediare în sistemul de aliaje Cu-Ni și anume: Cu_2Ni , Cu_3Ni , Cu_4Ni , Cu_5Ni , Cu_6Ni și Cu_7Ni . Prin metodele discutate la prezentarea rezultatelor, absența în determinările noastre a compunilor Cu_2Ni , identici în mod cert de alți autori în aliaje Cu-Ni obținute prin alte tehnologii, este explicabilă și ca urmare nu avem temerari să li excludem. Contribuția esențială pe care o aduce determinările noastre constă în elucidarea chestiunii controversate a compunilor din regiunea bogată în cupru a diagramelor de echilibru în aliaje Cu-Ni, prin precizarea faptului că nici compusul Cu_2Ni și nici compusul Cu_3Ni , identici în mod separat dar nu împreună în lucrările din literatură, mai sunt a acestei probleme, apar în structurile formate prin

Centrul de metalurgie fizică și chimia metalurilor și tehnologia metalurilor
Institutul politehnice „Gheorghe Gheorghiu-Dea” București

BIBLIOGRAFIE

1. W. Hodge, P. W. Nippert, *Physical Metallurgy* (1956) p. 93.
2. M. A. Szwarcwald, *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960) p. 431.
3. M. A. Szwarcwald, P. T. Yarnagato, *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960) p. 935.
4. W. Szwarcwald, *Trans. Met. Soc. AIME* 224 (1963) p. 1397.
5. M. A. Szwarcwald, *J. Inst. Metals* 93 (1963-1964) p. 180.
6. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
7. G. A. Baur, J. H. Bubbly, *Batterworth Scientific Publications*, London (1960) p. 323.
8. W. M. Szwarcwald, *J. Inst. Metals* 96 (1968) p. 197.
9. W. Szwarcwald, *Pro Metal* 17 (1960) p. 375.
10. W. P. Fisher, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York (1965).
11. C. E. Lundin, D. J. Mc Peterson, *Trans. Met. Soc. AIME* 197 (1953) p. 273.
12. G. Hillmann, W. Hofmann, *X. Metallkunde* 48 (1955) p. 279.
13. A. J. Pettit, W. Hugg, *J. Inst. Metals* 100 (1972) p. 278.
14. S. Gidde, N. Peterson, M. Bittell, A. Szwarcwald, and others.
15. S. Gidde, M. Peterson, D. Hoff, *Bull. Inst. Politehnice „Gheorghe Gheorghiu-Dea”*, București, seria Chimie-Metalurgie, 18 (1977) nr. 2, p. 85.

Contributions to the Intermediary Phases of the Cu-Ni Equilibrium Diagram

The properties and the technical interest of the copper based Cu-Ni alloys are presented and the need for a precise knowledge about the nature of the intermediary phases in the copper rich region of the Cu-Ni equilibrium diagram is discussed. By means of quantitative microprobe analysis of the diffusion coatings formed by the cathodic deposition of zirconium on copper from molten fluoride electrolytes, it was established that both Cu_2Ni and Cu_3Ni compounds are present in the Cu-Ni system. Six intermediary phases were identified in the diffusion coatings, namely: Cu_2Ni , Cu_3Ni , Cu_4Ni , Cu_5Ni , Cu_6Ni , Cu_7Ni . The determinations do not exclude the existence of a seventh phase Cu_8Ni in the central region of the Cu-Ni equilibrium diagram.

C.Z.: 669.046.55

SOME CONSIDERATIONS ON THE INTERACTION OF THE AIR BUBBLES WITH MOLTEN STEELS. PART I*

VOICU BRABIE

A special technique was chosen to study the reaction between oxidizing gas bubbles and deoxidized molten steel. The oxygen potential, blowing time and flow rate of oxidizing gas determined a change of inclusion contents. High FeO content could be found in inclusions when the deoxidizers were oxidized to very low contents.

Thermodynamical considerations and practical results obtained seem to indicate that the formation of iron oxide as a first step in the reoxidation reaction may be seen as an absorption of oxygen on the gas/metal interface. As the reoxidation of the deoxidized steel is a heterogeneous reaction, the following reaction steps occur:

- transport of oxygen to the gas/metal interface from bulk gas,
- chemical reaction at the interface,
- transport of the dissolved oxygen in the bulk metal,
- nucleation and growth of the reoxidation products.

Introduction

Mukai et al [1,2] studied the non-metallic inclusions formed by the deoxidation reaction in the deoxidation process. Based on the Turpin and Elliott's treatment [3] for the nucleation they predicted homogeneous nucleation of a non-metallic phase rich in FeO in the dissolving stage of the deoxidizer, rather than nucleation of a pure oxidic phase, consisting of the deoxidizing product.

Using an experimental apparatus to produce a reaction zone, they showed that FeO rich inclusions formed in the reaction zone, change their composition and sizes during their floating up in the liquid iron in accordance with the various types of reactions with liquid iron containing silicon and manganese.

In fig. 1, the compositions of inclusions, as determined by the electron micro probe analyser, were plotted against the distance from the bottom end of the specimen. As can be seen from fig. 1 the FeO content decreases as the inclusion flowed up through the liquid steel and the SiO₂ content increases.

0.1	0.022	0.18	0.04	0.1	0.022	0.18	0.04
0.2	0.037	0.10	0.10	0.2	0.037	0.10	0.10
0.3	0.052	0.08	0.08	0.3	0.052	0.08	0.08
0.4	0.067	0.06	0.06	0.4	0.067	0.06	0.06
0.5	0.082	0.04	0.04	0.5	0.082	0.04	0.04
0.6	0.097	0.02	0.02	0.6	0.097	0.02	0.02
0.7	0.112	0.01	0.01	0.7	0.112	0.01	0.01
0.8	0.127	0.00	0.00	0.8	0.127	0.00	0.00
0.9	0.142	0.00	0.00	0.9	0.142	0.00	0.00
1.0	0.157	0.00	0.00	1.0	0.157	0.00	0.00

Manuscript received 6 May 1977.

They concluded that the informations concerning the deoxidation process and air reoxidation process are simultaneously given by the experiment carried out by the use of the proposed apparatus. Their results imply that

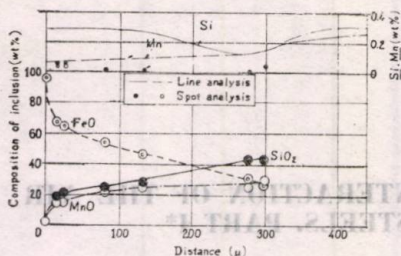


Fig. 1. Relation between composition of inclusions and of matrix iron and distance from the bottom end of sample

during air reoxidation of the molten steel an FeO particle will be formed, which will then react with Si, Mn or Al present in liquid steel.

Sims [4] postulated the same mechanism, and according to him the freshly exposed surface reacts to form first a film of FeO, which can not dissolve in the steel, which is already saturated with oxygen, but which does continue to react with the deoxidizers in the steel. In the case of silicon killed steel, it will react with Si and Mn to form liquid iron- manganese silicate. In the case of a steel heavily killed with Al, it reacts to form iron aluminate or alumina.

These products of oxidation are engulfed in the stream of flowing steel and carried into the mold. Sims claimed existence of a subsurface type of small inclusions in billets of an aluminium killed steel and he concluded that they were the result of air oxidation during pouring, because of their high Al_2O_3 and FeO contents. On the other hand, Farrell et al. [5] in a comprehensive and well planned investigation found that iron content of the reoxidation inclusions observed, was quite low and apparently existed as metallic iron. No significant amount of FeO was observed. The mechanism proposed by Sims [4] and Farrell [5] seems to check with test results and their experimental results confirm it, in spite of their disagreement concerning FeO as a first stage of reoxidation. According to Farrell in a fully killed steel containing silicon and manganese, plus a sufficient amount of aluminium (0,01%) to control deoxidation, the initial reaction will be the formation of alumina- type galaxies or clusters of oxide which are similar in appearance to the deoxidation inclusions although larger in sizes. Such inclusions were not found by Mukai et al. in their investigations in spite of the high aluminium content in the samples (0,021–0,037% Al) table 1.

Table 1
Compositions of inclusions and liquid steel at 1580°C. after Mukai et al².

Sample No.	Composition of liquid iron (wt %)			Composition of inclusion (wt %)			
	Mn	Si	Al	MnO	SiO ₃	Al ₂ O ₃	FeO
C-1	0.99	0.07	0.033	38.3	18.6	39.9	3.4
C-3	0.76	0.15	0.021	35.4	24.0	38.2	2.5
C-4	0.64	0.18	0.022	34.0	23.1	40.1	2.7
C-5	0.49	0.40	0.037	31.9	28.0	36.6	3.6

Here, it must be said that Farrell et al. investigated reoxidation of the molten steel without taking into account the different stages that take place during the reoxidation and they presented the final result of the reoxidation reaction, while Mukai et al. [1,2] and Sims [4] seem more concerned with direct oxidation of the teeming stream. The present author investigated the reoxidation influence on the inclusion formation, simulating it by blowing pure oxygen into the molten steel [6-10]. In this way the air entrainment during teeming and subsequent reactions that occur could be investigated. The results agreed quite well with the results reported by Farrell et al. but, it was assumed that an FeO particle will be formed in the first stage of reoxidation, as a result of the oxygen absorption at the metal/bubble interface. The oxygen then will diffuse out from the particle, because oxygen was shown to be dissolved in excess with respect to the Si-O-SiO₂ equilibrium. In the present investigations an attempt is made to study in greater detail the correlation between the inclusions that are formed as a result of reoxidation and the influence of different parameters, such as oxygen potential in the atmosphere, reoxidation time and nozzle diameter.

Experimental method

The experimental apparatus and procedure are the same as those described in detail in the previous papers [6,7]. In order to better control the reaction time and in order to decrease the quenching time as much as

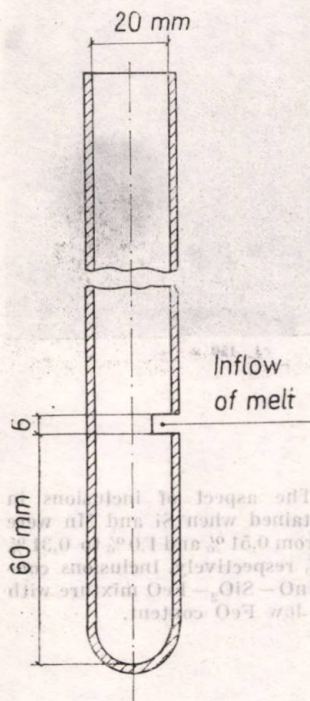


Fig. 2 The reaction tube.

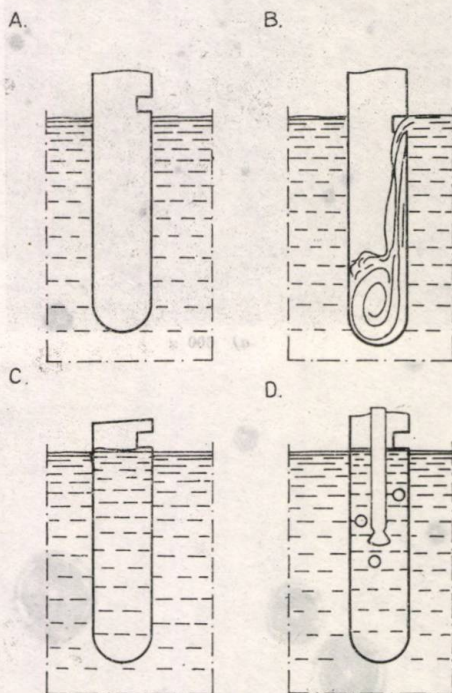


Fig. 3 The experimental procedure.

possible, a new sampling method was used. The reaction tube was a 20 mm ID and 600 mm long, which is closed at one end. 60 mm above the bottom an orifice of $10 \times 6 \text{ mm}^2$ was made, fig. 2. The oxidizing gas of varying oxygen potential is blown through a (1,5–6) mm ID tube. The flow rates of the mixtures were 1 l/min and 1,6 l/min.

The experiments were carried out in the following way: the silica tube was dipped into the molten steel, making sure that the side wall hole was below the bath surface, fig. 3. Molten steel filled the tube. The silica tube was raised until the hole was 5 mm above the bath surface and imantaned in this position for 30 s in order to get an unstirred bath. The blowing lance is now dipped into the reaction tube 15 mm from the bottom and the oxidizing gas is blown. The reaction tube that contains the samples is quenched as soon as possible in water. The samples were prepared and investigated as in paper 6.

Experimental results and discussion

— Shape and chemical analysis of inclusions

The chemical analysis of inclusions changed during the experiments, depending on the blowing conditions. Generally, the inclusions were a SiO_2 – MnO – FeO mixture. Typical inclusions found in the various samples are shown in figs. 4 and 5. Fig. 6 shows electron micro probe ana-

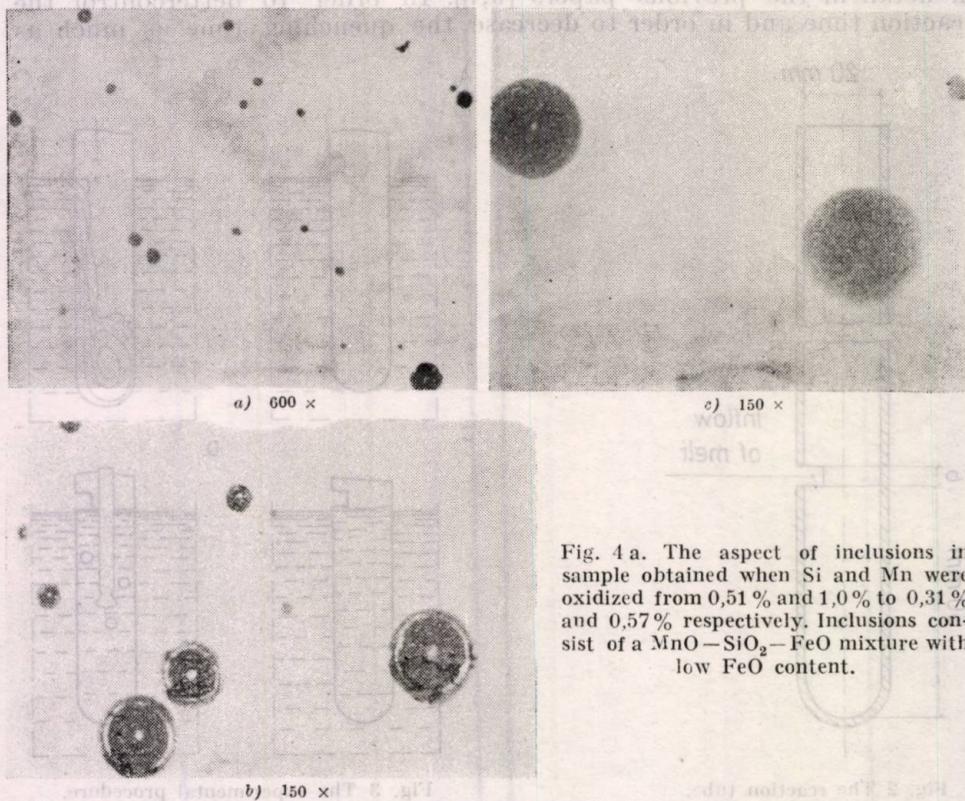


Fig. 4 a. The aspect of inclusions in sample obtained when Si and Mn were oxidized from 0,51 % and 1,0 % to 0,31 % and 0,57 % respectively. Inclusions consist of a MnO – SiO_2 – FeO mixture with low FeO content.

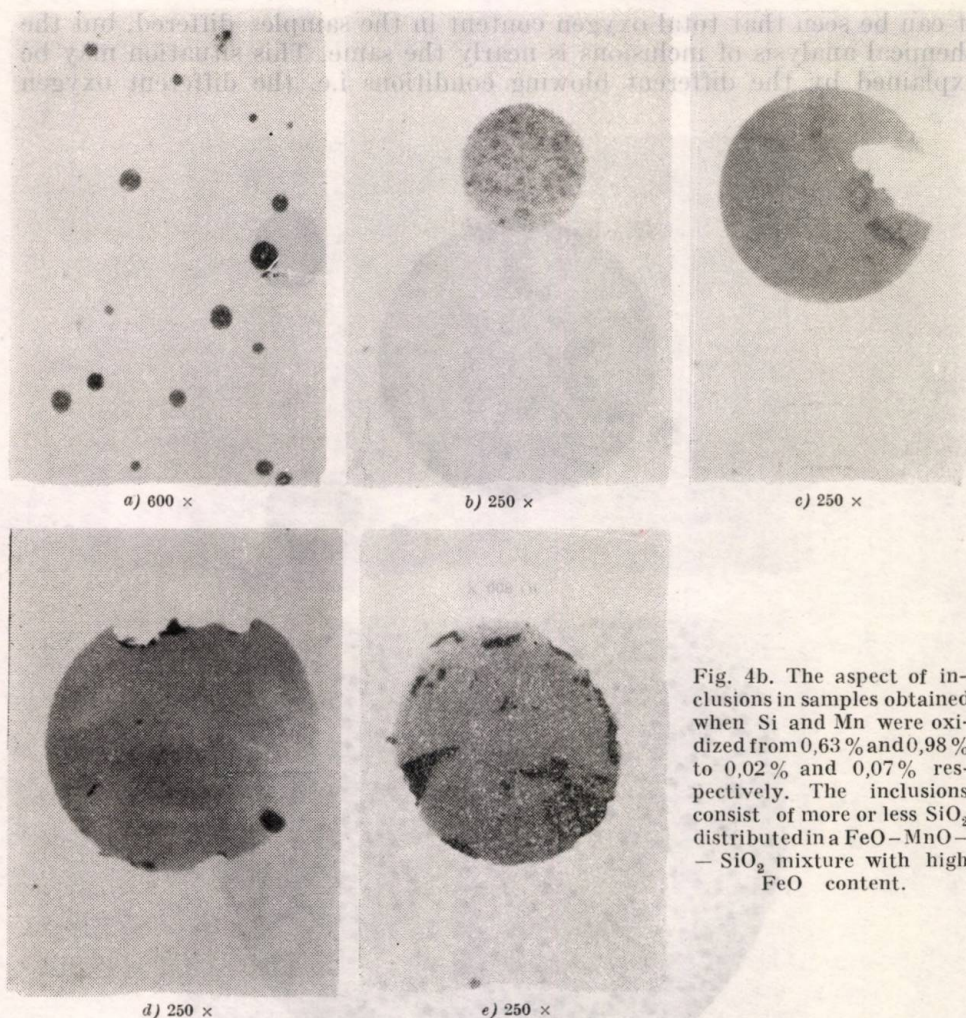


Fig. 4b. The aspect of inclusions in samples obtained when Si and Mn were oxidized from 0,63 % and 0,98 % to 0,02 % and 0,07 % respectively. The inclusions consist of more or less SiO_2 distributed in a $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ mixture with high FeO content.

lyses of some slags. The chemical analysis of the inclusions was the following: $\text{SiO}_2 = 50-60\%$, $\text{MnO} = 30-40\%$, $\text{FeO} = 2-3,5\%$ and steel analysis changed as follows, table 2:

Table 2

	Composition of liquid steel (wt %)		
	before blowing	after blowing	
		20% O_2 -Ar	85% O_2 -Ar
Si	0,61	0,30	0,31
Mn	1,00	0,65	0,57
O	0,0053	0,0544	0,0202

It can be seen that total oxygen content in the samples differed, but the chemical analysis of inclusions is nearly the same. This situation may be explained by the different blowing conditions i.e. the different oxygen

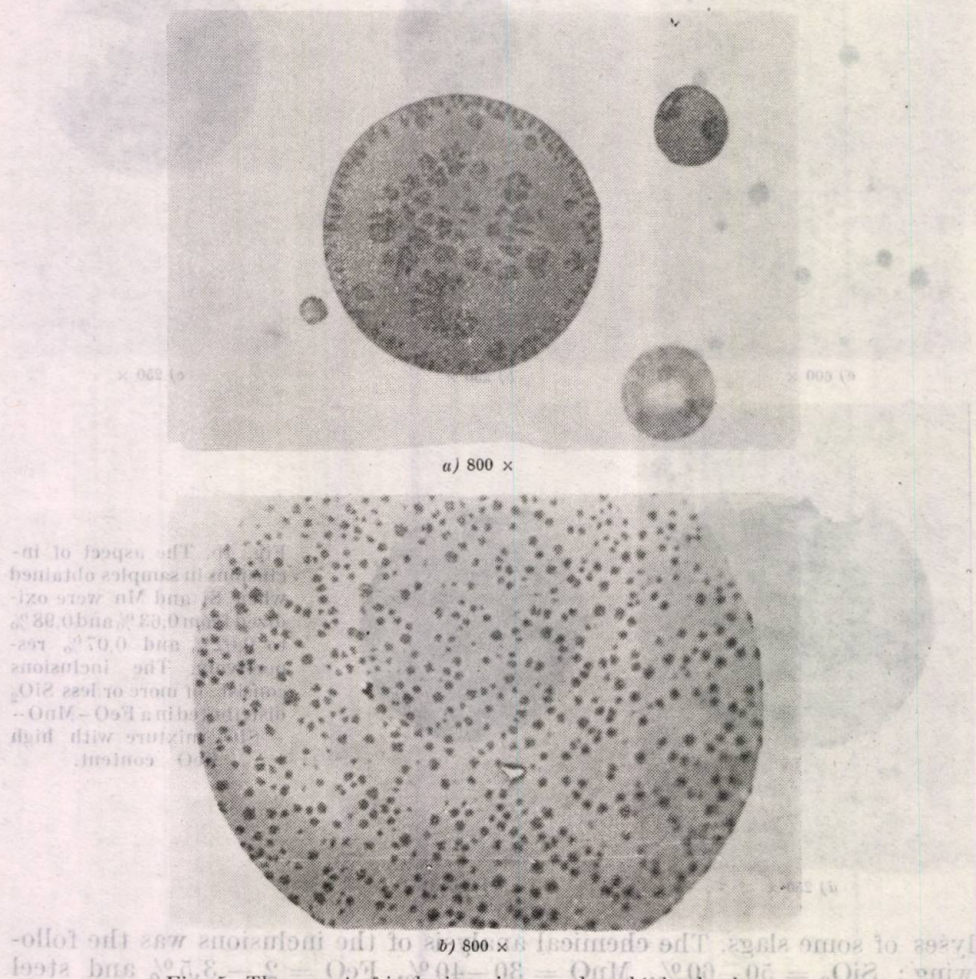


Fig. 5. The aspect of inclusions in samples obtained when an 100% O_2 oxidizing gas was blown for 20 s. Flow rate of oxidizing gas-1,6 l/min. Steel analysis after blowing: Si=0,09%, Mn=0,28%, O=0,0324%.

A — SiO_2 in a MnO— SiO_2 —FeO matrix.

B — very finely distributed SiO_2 in manganese oxide-silica.

potential in the oxidizing gases and varied blowing times. In fig. 6 A—D a low oxygen potential and long blowing time were employed and as a result more inclusions were eliminated as compared to fig. 6 E—H, where a high oxygen potential in the oxidizing gas and shorter blowing time was employed. It can be seen that the inclusions consist of SiO_2 in a mangano—silicate matrix. According to Kiessling and Lange [11] and

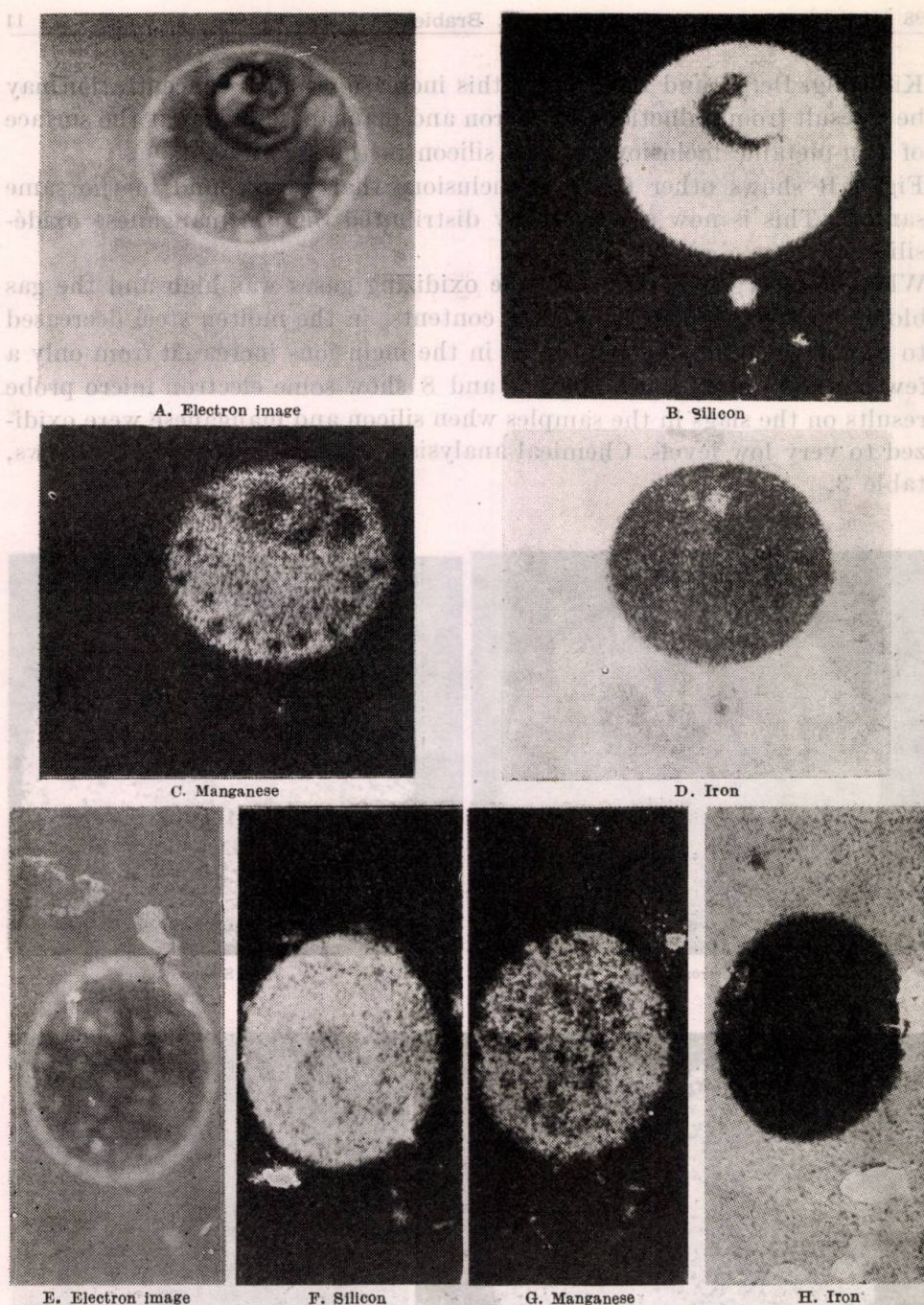


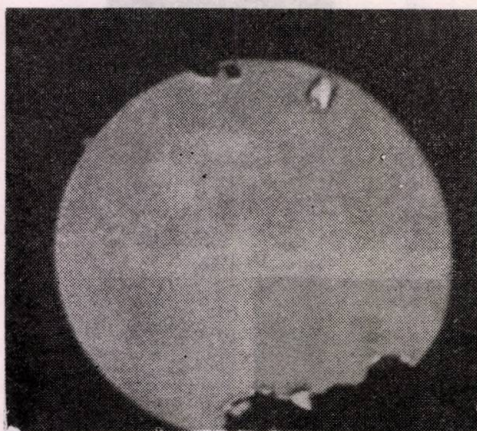
Fig. 6. Electron micro probe analysis of inclusion types in samples deoxidized with Si and Mn and then reoxidized in different conditions. As cast. 700 X

A - D: Oxidizing gas - 20% O_2 - Ar; flow rate 1.61/min; blowing time 60 s; steel analysis: before blowing: 0.61% Si, 1% Mn, 0.0053% O; after blowing: 0.30% Si, 0.65% Mn, 0.0544% O. E - H: oxidizing gas: 85% O_2 - Ar; flow rate 1.61/min; blowing time: 10 s; steel analysis: before blowing: 0.61% Si, 1.0% Mn, 0.0053% O; after blowing: 0.31% Si, 0.57% Mn, 0.0202% O.

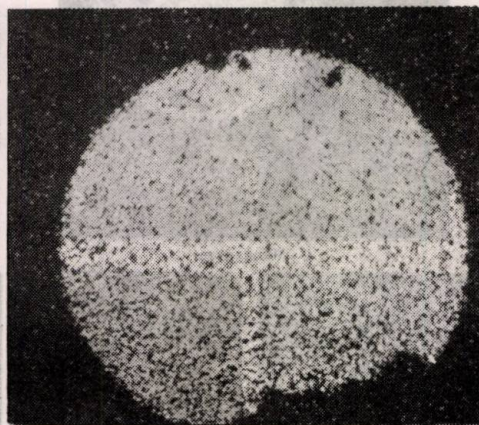
Kiessling, Bergh and Lange [12] this increase of silica concentration may be a result from reduction of the iron and manganese oxides at the surface of non-metallic inclusions by the silicon in the steel.

Fig. 5 B shows other types of inclusions that were found in the same sample. This is now a very finely distributed SiO_2 in manganese oxidé-silica.

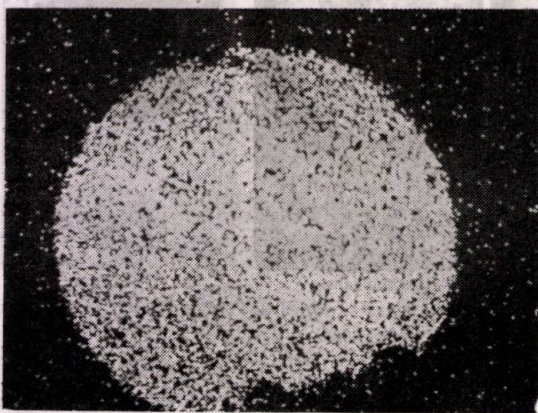
When the oxygen potential in the oxidizing gases was high and the gas blown for a long time, Si and Mn contents in the molten steel decreased to a low level and the iron oxide in the inclusions increased from only a few percent to 60% FeO. Figs. 7 and 8 show some electron micro probe results on the slags in the samples when silicon and manganese were oxidized to very low levels. Chemical analysis of the steel changed as follows, table 3.



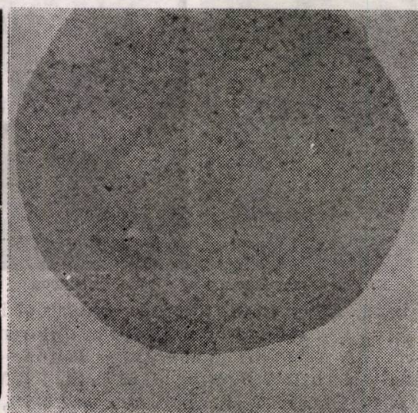
A. Electron image



B. Silicon



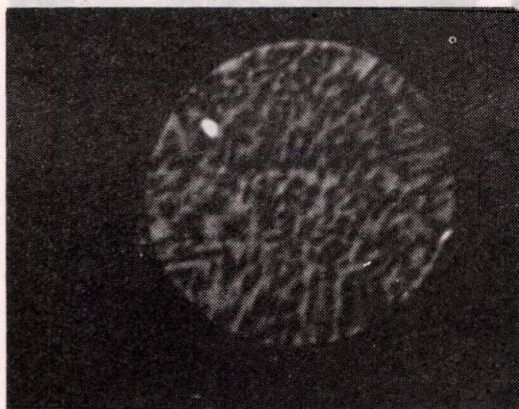
C. Manganese



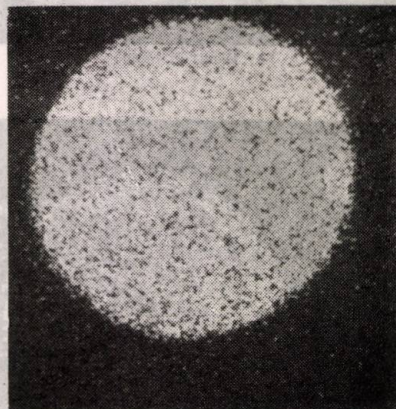
D. Iron

Table 3

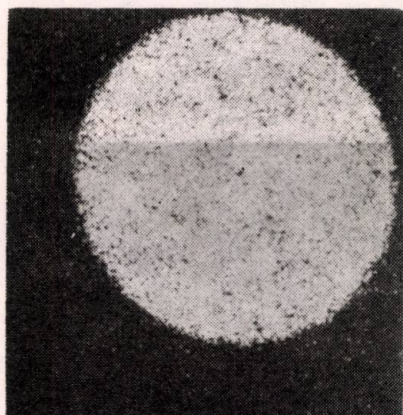
	Composition of liquid steel (wt %)			
	before blowing		after blowing	
	100 % O ₂	85 % O ₂ -Ar	100 % O ₂	85 % O ₂ -Ar
Si	0,63	0,61	0,02	0,01
Mn	0,98	1,00	0,07	0,03
O	0,0051	0,0053	0,1365	0,1201



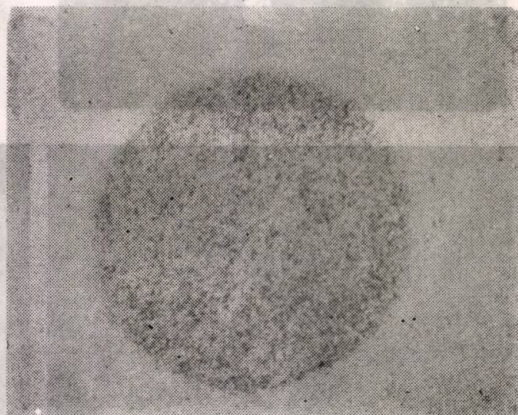
E. Electron image



F. Silicon

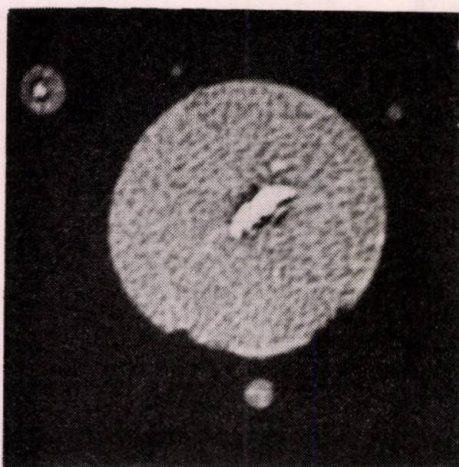


G. Manganese

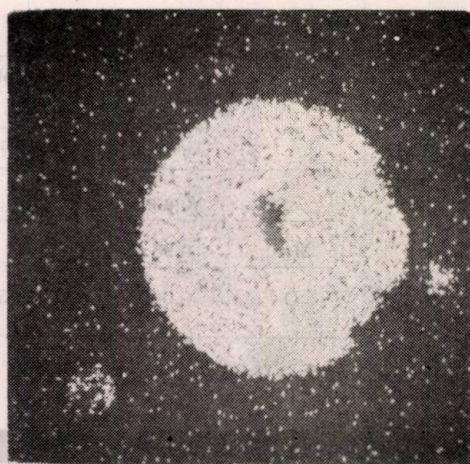


H. Iron

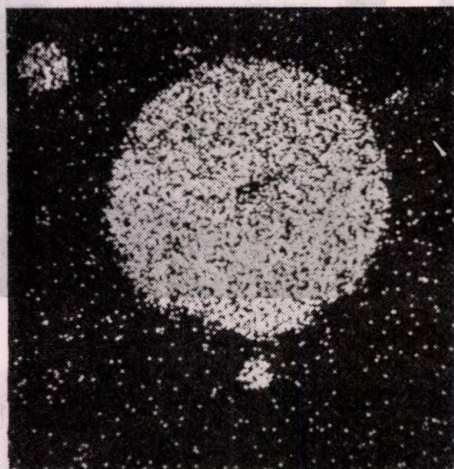
Fig. 7. Electron micro probe analyses of inclusion types in sample deoxidized with Si and Mn and then reoxidized by 100 % O₂ for 25 s. Flow rate of oxidizing gas 1,6 l/min. Steel analyses: before blowing: 0,63 % Si, 0,98 % Mn, 0,0053 % O; after blowing: 0,02 % Si, 0,07 % Mn, 0,1365 % O. 700 ×



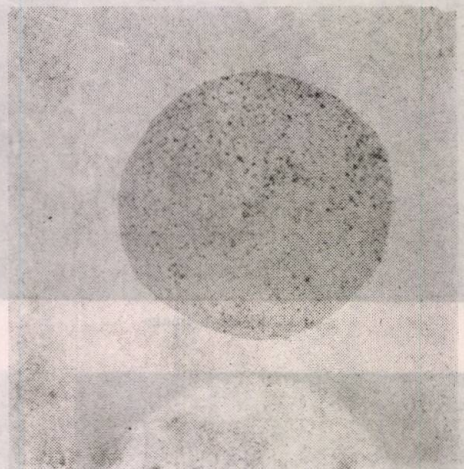
A. Electron image



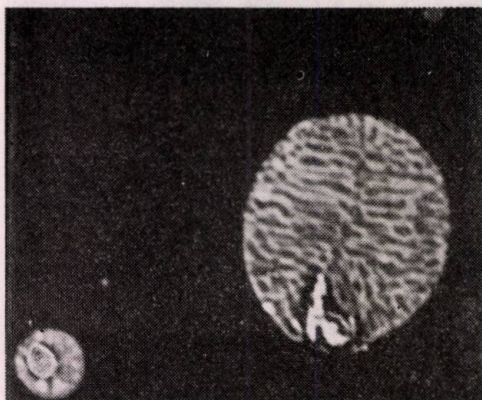
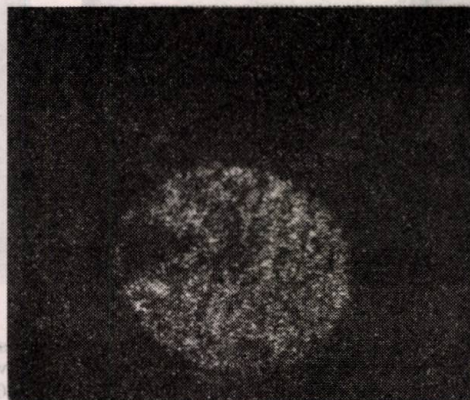
B. Silicon



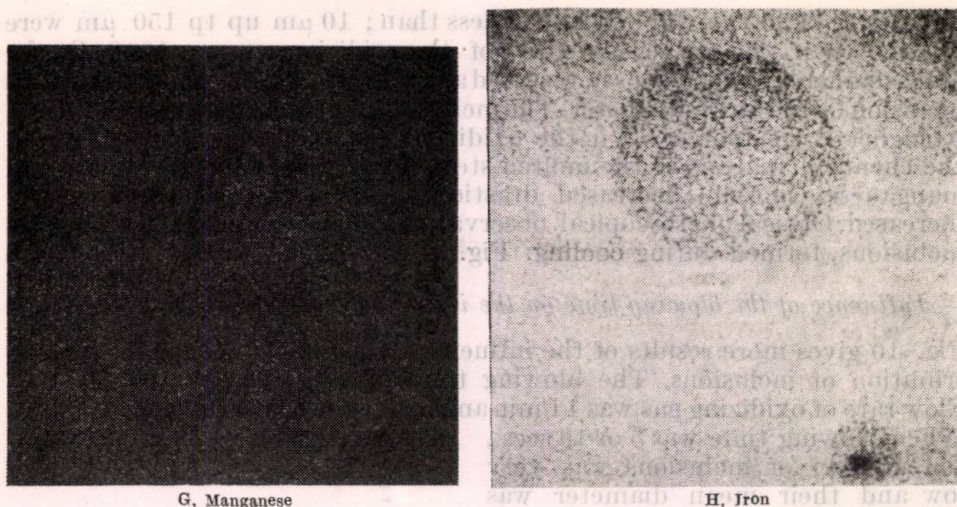
C. Manganese



D. Iron

E. Electron image $\times 007.0251,0$ 

F. Silicon



G. Manganese

H. Iron

Fig. 8. Electron micro probe analyses of inclusion types in samples deoxidized with silicon and manganese and then reoxidized by 85 % O_2 -Ar mixture for 60 s. Flow rate 1 l/min. Steel analyses. before blowing: 0,61 % Si, 1 % Mn; 0,0053 % O; after blowing: 0,01 % Si, 0,03 % Mn, 0,1201 % O. 700 $\times$

Homogeneous and heterogeneous inclusions could be found in the same sample and their chemical composition lie between 13–15,5 % SiO_2 ; 23–36 % MnO; 45–60 % FeO_5

— *Influence of the oxygen potential on the shape and distribution of inclusions.*

Fig. 9 shows distribution of inclusions larger than 10 μm , when a nozzle of 4 mm ID was used for blowing of the oxidizing gas with different oxygen potential of 0; 21; 60; 100 % O_2 . Blowing times were 20 and 30 sec. and flow rate of oxidizing gas was of 1 l/min. As can be seen from fig. 9 increase of the oxygen potential resulted in an increase of the number of inclusions larger than 10 μm . At low oxygen potential the inclusion content is almost identical with that of 20 and 30 sec blowing time. The argon stirring effect is very significant and elimination of inclusions occurred very rapidly. When pure oxygen is blown, the elimination of inclusions is slow and after 20 secs. blowing time the number of inclusions was 170 particles/cm², and after 30 secs the number was 445 particles/cm².

Microscopical observations showed the inclusions to be of spherical shape. It must be noted that the inclusions were not uniform-

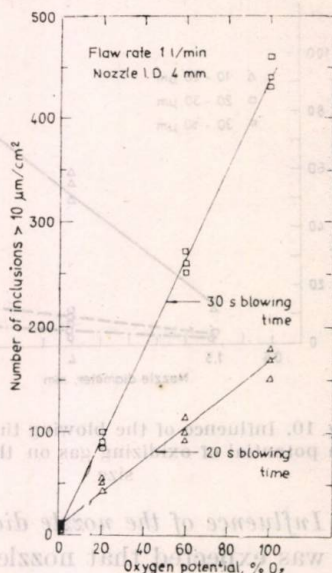


Fig. 9. Influence of the oxygen potential in oxidizing gas on the inclusion content.

inclusions of in the whole range of less than; $10\text{ }\mu\text{m}$ up to $150\text{ }\mu\text{m}$ were found. When the oxygen-potential of the oxidizing gas was $100\text{ }\%$ O_2 the mean diameter of inclusions increased accordingly. Fig. 4 bd shows such an inclusion of $150\text{ }\mu\text{m}$ in diameter. The inclusion now contains about $60\text{ }\%$ FeO . At higher oxygen potentials in the oxidizing gas and longer blowing times, the chemical analysis of the molten steel changed very much. Silicon and manganese contents decreased drastically, while the dissolved oxygen increased. Optical microscopical observations show existence of few small inclusions, formed during cooling. Fig. 4ba.

— *Influence of the blowing time on the inclusion distribution.*

Fig. 10 gives more results of the influence of the blowing time on the distribution of inclusions. The blowing times were 5, 10, 20 and 30 secs. Flow rate of oxidizing gas was 1 l/min and oxygen potential 20 and $100\text{ }\%$ O_2 . When blowing time was 5 or 10 secs., the number of inclusions was very low and their mean diameter was less than $15\text{ }\mu\text{m}$. With longer periods the distribution of inclusions changed and after 30 secs of blowing, inclusions up to $150\text{ }\mu\text{m}$ could be found, with an oxygen potential of $100\text{ }\%$ O_2 .

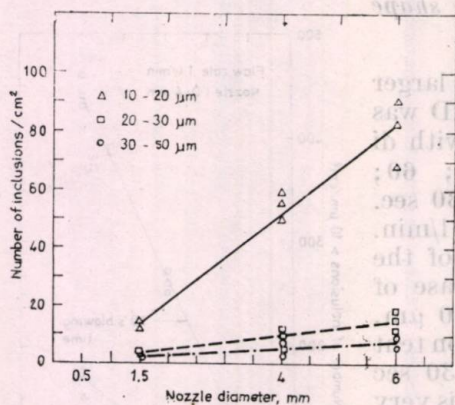


Fig. 10. Influence of the blowing time and oxygen potential of oxidizing gas on the inclusion size.

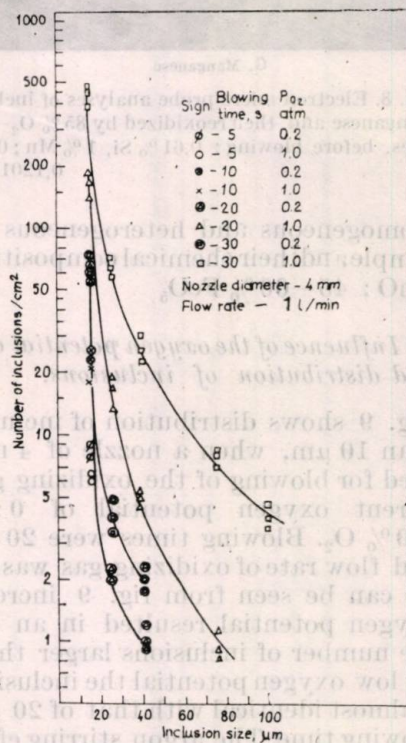


Fig. 11. Influence of the nozzle diameter on the inclusion content.

— *Influence of the nozzle diameter on the inclusion distribution.*

It was expected that nozzle diameter would influence the distribution of inclusions, as the size of inclusions could be dependent on the bubble size [6—8]. In order to study this, experiments were conducted using different nozzle diameters of 1 ; 4 and 6 mm ID. Fig. 11 shows the results

obtained when a 1 l/min and mixture of 20% O_2 -Ar were blown for 20 secs. As can be seen from fig. 11, increased nozzle diameters result in a small increase of the number of inclusions larger than 20 μm . An increase of the oxygen flow rate from 1 l/min to 1,661/min results in an increase of the number of inclusions larger than 20 μm in diameter, when the nozzle diameter was changed from 4 to 6 mm ID. This result could be explained by the increased stirring of the bath with increased gas flow rates. With small nozzle diameters, the gas velocity at the reaction zone might be so high that the stirring effect will enhance the elimination of most of the inclusions larger than 10 μm .

Conclusion

Inclusions formed in liquid steel deoxidized with silicon and manganese were examined using the same method as was reported in paper 6.

The results of the investigations are the following:

— Oxygen potential, blowing time and flow rate of the oxidizing gas determined the change of inclusion distributions.

— Generally, inclusions consisted a SiO_2 -MnO-FeO mixture with low FeO content.

— When the oxygen potential in the oxidizing gas was high and the Si and Mn contents of the molten steel were very low, it was possible to get high Fe content in the inclusions. The oxygen content in the bath in this case is very high and the dissolution rate of the oxide film decreases.

Chaire of Foundry and Forging

Polytechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

REFERENCES

1. Mukai, K. *et al.*, Non-metallic Inclusions Formed by Deoxidation Reaction in the Deoxidation Process. Deoxidation reaction zone, Trans. ISIJ 19 (1969) pp 196-202.
2. Mukai, K. *et al.*, On Non-metallic Inclusions in Liquid Iron Containing Si and Mn or Si, Mn and Al. Trans. ISIJ 9 (1969) pp 203-215.
3. Turpin, M. L. and Elliott, J. F. J., Nucleation of Oxide Inclusion in Iron Melts. JISI 204 (1966) pp 217-225.
4. Sims, C. E., The Non-metallic Constituents of Steel. Trans. of AIME 215 (1959) pp 367-393.
5. Farrell, J. W. *et al.*, Inclusions Originating from Reoxidation of Liquid Steel. Electric Furn. Proc. 28 (1970) pp 64-84.
6. Brabie, V., Kawakami, M., Eketorp, S., The Mechanism of Formation of Oxide Macroinclusions Studied by Blowing Pure Oxygen Into Molten Steel. Scand. J. of Met. 4 (1975) pp 273-283.
7. Brabie, V., The Mechanism of Formation of Oxide Macroinclusions Studied by Blowing Pure Oxygen Into Molten Steel, part 2. TRITA-MEL no 19 March 1976.
8. Brabie Voicu, Kawakami M. A Consideration on the Effect of Air Reoxidation on the Formation Mechanism of Macroinclusions. Tetsu- to Hagane. 61(1975) pp S 436.
9. Brabie Voicu, Kawakami M. Some Considerations on the Behaviour and Reactions of Oxygen Bubbles with Molten Steel. Buletinul Departamentului de Metalurgie nr. 24/74. Institutul Regal Tehnologic din Stockholm.

10. Brabie Voicu. Oxygen Cell Measurements. Buletinul Departamentul de Metalurgie nr. 21/75. Institutul Regal Tehnologic Stockholm.
11. Kiessling, R., Lange, N., Non-metallic Inclusions in Steel. Spec. Rep. 90. The Iron and Steel Institute, London, 1964.
12. Kiessling, R., Bergh, S., Lange, N., Analysis of Slag Inclusions in Plain Carbon Steels by the Electron-probe Microanalyser. J. of ISI 201 (1963) pp 509-515.

Considerații asupra interacțiunii dintre bulele de aer și oțelul lichid

În lucrare se prezintă tehnica experimentală utilizată pentru simularea reacțiilor dintre bulele de aer antrenat la turnare și oțelul lichid dezoxidat.

Potențialul de oxigen, timpul de insuflare și viteza gazului oxidant determină schimbarea distribuției incluziunilor în oțel. Incluziunile metalice formate conțin un conținut ridicat de FeO atunci când dezoxidantul este oxidat până la conținuturi foarte scăzute.

Considerațiile termodinamice și rezultatele practice obținute indică faptul că formarea unui oxid de fier ca o primă etapă a reacțiilor de reoxidare poate fi privită ca o absorbție a oxigenului la suprafața gaz oxidant-metal lichid dezoxidat. Având în vedere că reacția de reoxidare a oțelului lichid dezoxidat este o reacție heterogenă, se poate aprecia că au loc următoarele etape:

- transportul oxigenului din atmosfera oxidantă la interfața metal-gaz;
- reacția chimică la interfața metal-gaz;
- transportul oxigenului dizolvat în metalul lichid;
- nucleerea și creșterea produselor de reoxidare.

REFERENCES

1. Mäkelä, A. et al. Non-metallic Inclusions Formed by Deoxidation Reaction in the Deoxidation Process. Deoxidation reaction zone, Trans. ISIJ 13 (1969) pp 196-202.
2. Mäkelä, A. et al. On Non-metallic Inclusions in Liquid Iron Containing Si and Mn or Si-Mn and Al. Trans. ISIJ 13 (1969) pp 203-216.
3. Turpin, M. A. and Björk, A. F. A. Nucleation of Oxide Inclusion in Iron Melts. JISI 201 (1966) pp 217-225.
4. Stille, G. E. The Non-metallic Constituents of Steel. Trans. of AIME 175 (1950) pp 367-393.
5. Farrell, A. W. et al. Inclusions Originating from Reoxidation of Liquid Steel. Electric Furn. Proc. 23 (1970) pp 61-64.
6. Brabie, V., Karaman, M., Kästner, S. The Mechanism of Formation of Oxide Macroinclusions Studied by Blowing Pure Oxygen into Molten Steel. Scand. J. of Metall. (1975) pp 273-283.
7. Brabie, V. The Mechanism of Formation of Oxide Macroinclusions Studied by Blowing Pure Oxygen into Molten Steel. part 2. TRITA-MET. no 19 March 1976.
8. Brabie, V. and Karaman, M. A. Consideration on the Effect of Air Reoxidation on the Formation Mechanism of Macroinclusions. Tesis de Licență. 61 (1975) pp 2-138.
9. Brabie Voicu, Karaman, M. Some Considerations on the Behaviour and Reactions of Oxygen Bubbles with Molten Steel. Buletinul Departamentul de Metalurgie nr. 21/75. Institutul Regal Tehnologic din Stockholm.

CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA ZIRCONIULUI ASUPRA STRUCTURII ALIAJELOR Al-Fe ÎN STARE TURNATĂ*

CONSTANTIN DUMITRESCU

În lucrare au fost cercetate structura și fazele primare care se formează la solidificarea rapidă în cochilie de cupru a aliajelor Aluminiiu-Fier care conțin 0,8% Zr. În timp ce în topiturile cu conținuturi mari de zirconiu la solidificare înceată, alături de cristalele primare FeAl_3 se separă faza de echilibru ZrAl_3 , cu structură tetragonală, în aliajele cu conținuturi mai mici de zirconiu (cca 0,6%) la solidificare rapidă se separă o fază primară nouă, metastabilă, ZrAl_3 cu structură cubică. Această fază, jucând rol de germene de cristalizare, duce la obținerea unei finisări suplimentare a structurii.

Introducere

Aluminiul de puritate tehnică este caracterizat prin existența în compoziția chimică a unor elemente ca Fe (0,04—0,6%), Si (0,06—0,5%), Cu, Ti, Zn, Mg, B (urme). Alături de alte influențe aceste elemente se manifestă macroscopic și prin îmbunătățirea unor proprietăți mecanice ale materialului. În fig. 1 se prezintă influența individuală a acestor elemente asupra rezistenței de rupere a Al 99,98% bază [1].

În ceea ce privește structura de turnare, se constată că prezența acestor elemente în aluminiu are ca urmare o finisare mai mult sau mai puțin accentuată a grăunților. În fig. 2 se prezintă influența elementelor de mai sus în Al 99,99 bază [2]. Este de menționat că, la conținuturi mici, cel mai puternic acționează Ti urmat de Fe și Si iar la conținuturi mai mari Cu și Mg. Într-o lucrare anterioară [3] a fost prezentată influența Zr asupra structurii de turnare a aluminiului.

Unii autori [4] explică mecanismul procesului de finisare energetică a grăunților de turnare prin două teorii:

- a) la solidificare datorită reacției peritectice dintre topitură și compuși intermetalici de echilibru de tipul TiAl_3 și ZrAl_3 ;
- b) formarea în topitură a carburilor sau borurilor de titan sau zirconiu, care acționează ca centri de cristalizare a acestor aliaje.

* Secțiune din teza de doctorat realizată în cadrul laboratorului de microscopie electronică a T. H. Aachen, R.F.G., manuscris predat redacției la data de 1 iunie 1977.

Date privind un al treilea mecanism posibil de finisare a structurii aliajelor de aluminiu au fost publicate în [3]. În condiții bine determinate, la solidificare, în aliajele Al-Zr care conțin cca 0,7 % Zr se formează o

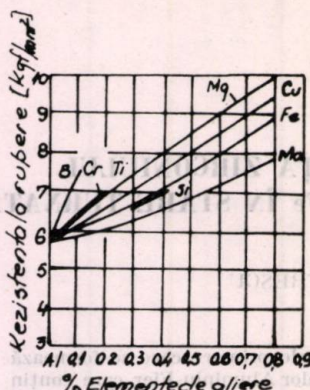


Fig. 1. Influența elementelor de adaos asupra rezistenței la rupere a aluminiului 1).

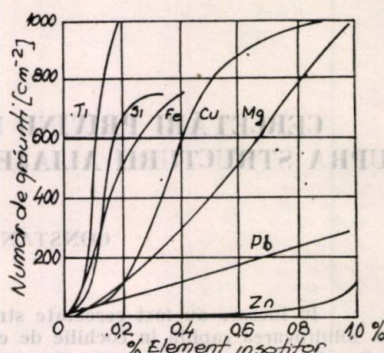


Fig. 2. Influența elementelor de adaos asupra mărimii de grăunte a aluminiului 2).

fază primară metastabilă $Zr Al_3$ cu parametru și rețea cristalină asemănătoare cu ale matricei de sol. sol. α_{Al} , cristalizarea decurgând printr-un proces epitactic.

În lucrarea de față ne propunem să prezentăm unele date privind cel de al treilea mecanism de finisare a structurii pe aliaje Al-Fe-Zr.

În fig. 3 se prezintă diagrama de echilibru Al-Fe [2]. În lucrarea [3] a fost prezentată diagrama de echilibru a sistemului Al-Zr.

1. Partea experimentală

Cercetările au fost desfășurate pe opt aliaje, Al-Fe, Al-Zr și Al-Fe-Zr, turnate de la temperaturi de 750 și 900°C. Ca material a fost utilizat aluminiul de puritate 99,99 % și prealiaje Al-2,0 % Fe și Al-1,6 % Zr. Alte elemente însoțitoare (Cu, Mg, Mn, Si, Fe, Zr, Ti, B) s-au situat în aluminiu sub 5 ppm iar în prealiaje sub 0,01 %. În tabela 1 sînt date marcajele, temperaturile de topire și compozițiile chimice ale probelor. Temperaturile de topire au fost alese în conformitate cu solubilitățile Fe și Zr în

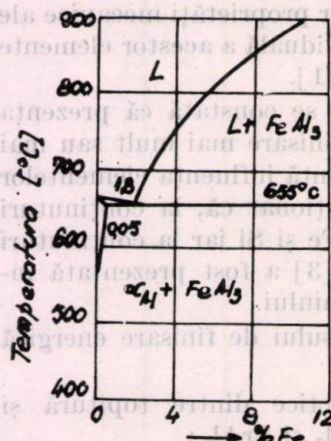


Fig. 3. Diagrama de echilibru a sistemului Al-Fe.

aluminiu și cu recomandările practice din literatura de specialitate.

Materialul a fost topit în șarje de 180 g în crezet de alumină într-un cuptor cu rezistența electrică. Pentru evitarea formării carburilor de zir-

Tabela 1

Temperatura topire 750°C		Temperatura topire 900°C	
Marcaj	ALIAJE	Marcaj	ALIAJE
1	Al — 0,52 % Zr	5	Al — 0,48 % Zr
2	Al — 0,87 % Zr	6	Al — 0,84 % Zr
3	Al — 0,80 % Fe	7	Al — 0,88 % Fe
4	Al — 0,95 % Fe — 0,76 % Zr	8	Al — 0,88 % Fe — 0,78 % Zr

coniu care pot acționa ca germeni de cristalizare, s-a renunțat la folosirea instrumentelor de grafit, la fel și la acoperirea băii metalice cu săruri clasice de protecție pentru a nu introduce în topitură unele elemente ca B, Na, H₂. Ca durată de topire s-a ales 1,5 h pentru a avea siguranța că întreaga cantitate de Fe și Zr a fost dizolvată în topitură. Întrucât densitățile cristalelor primare de FeAl₃ și ZrAl₃ sint mai mari decît cea a aluminului, înainte de turnare topiturile au fost agitate cu o baghetă preîncălzită de alumina. Turnarea aliajelor s-a efectuat într-o cochilie de cupru cu profil plat (grosime 10 mm) răcită în prealabil cu apă curgătoare la cea 12°C. Viteza de răcire în timpul solidificării de la temperatura de topire pînă la 600°C a fost cuprinsă între 300 și 90°C/sec.

Cercetările de microscopie optică au fost efectuate pe un microscop cu expunere automată tip Leitz orthomat.

Cercetările de microscopie electronică au fost realizate pe un microscop electronic de transmisie JEM 200 A prevăzut cu gonometru. Tensiunea de accelerare a electronilor a fost 200 K.V.

Analizele chimice calitative au fost realizate pe un Scanning JSM 50 A prevăzut cu un sistem röntgen de energie dispersivă.

Identificările de faze au fost realizate pe o instalație semiautomată prevăzută cu un calculator Wang 50 și analizator digital x—y [4].

2. Rezultate

Solubilitatea fierului în aluminiu este de 0,05 % la temperatura eutectică (655°C). Solubilitatea zirconului în aluminiu este de 0,28 % la temperatura peritectică (660,5°C) și scade continuu pînă la 0,04 % la temperatura mediului ambiant. Solubilitatea în stare solidă a zirconului în aluminiu este dependentă nu numai de temperatura de turnare ci și de viteza de răcire la solidificare după cum urmează: 0,4 % pentru viteze de răcire de 200°C/sec, 0,9 % pentru viteze de răcire de 300°C/sec, 1,1 % pentru viteze de răcire de 400°C/sec și 1,2 % pentru viteze de răcire de 500°C/sec. [6]. O mărire a vitezei de răcire acompaniată de o creștere a conținutului de zirconiu are ca urmare o reducere a mărimii de grăunte de turnare.

În fig. 4 se prezintă, comparativ, micrografiile probelor turnate. Din analiza acestora rezultă că, probele 6 și 8, prezintă structurile cele mai fine. În general, probele 1, 2, 3 și 4 au structuri în care se disting cristalele primare ZrAl₃ sau FeAl₃ sau Zr Al₃ și Fe Al₃ împreună. Este important de remarcat existența unor cristale poliedrice de sol.sol. α_{Al} la probele 6 și 8 în interiorul cărora este plasată faza primară metastabilă prezentată în lucrarea [3].

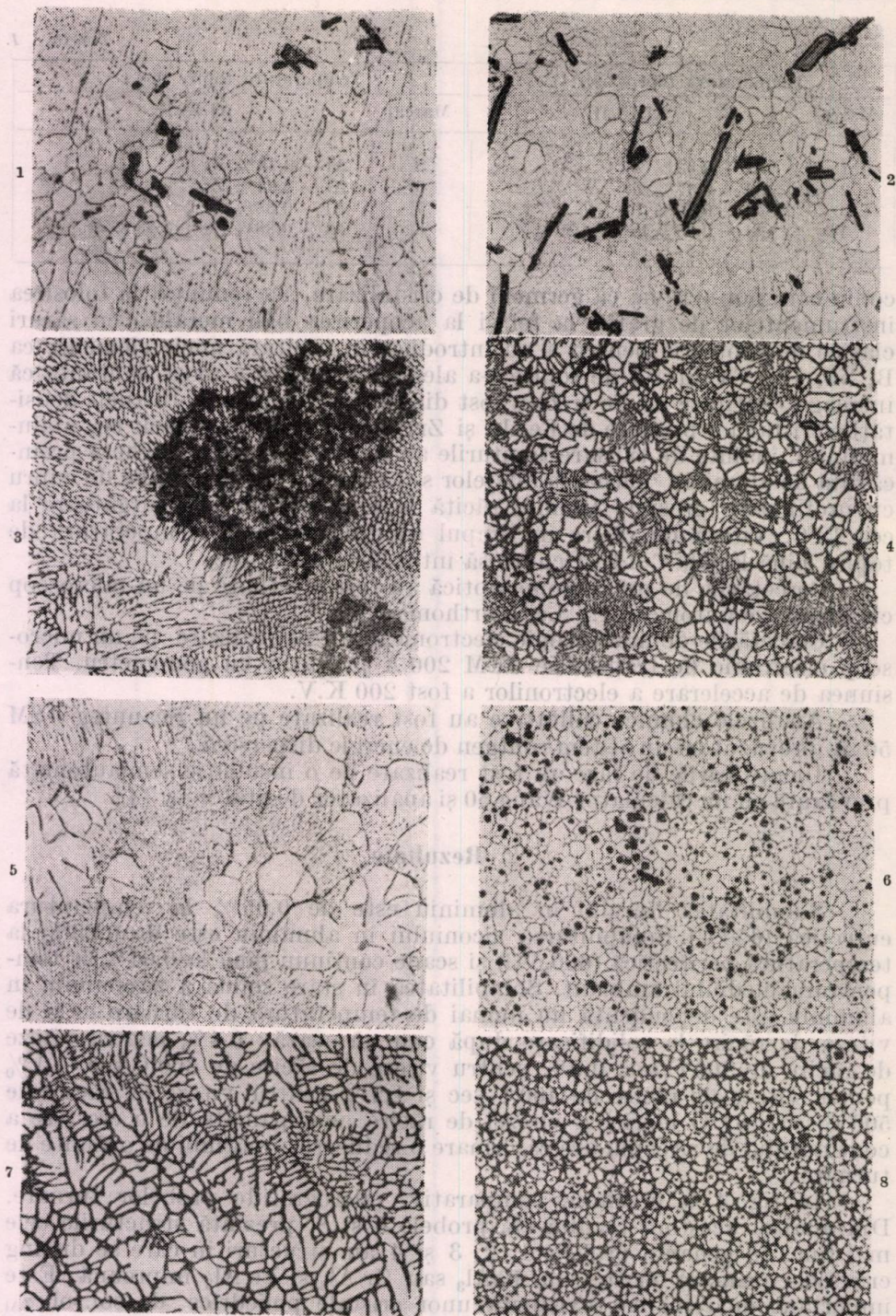


Fig. 4. Microstructurile probelor în stare turnată. Lustruire electrolitică. Atac Na OH 0,5%.
Mărire 100 : 1.

În fig. 5 se prezintă micrografia optică a probei 8 la mărirea mai puternică. Sînt puse în evidență fazele primare metastabile $ZrAl_3$ cu structura cubică în grăunții de sol.sol. α_{Al} , iar la limitele acestora eutecticul (sol.sol. $\alpha_{Al} + FeAl_3$).

Cercetările de microscopie electronică aduc date suplimentare în ceea ce privește structura probelor în stare turnată.

În lucrarea [3] în fig. 5 s-a prezentat micrografia electronică de transmisie corespunzătoare matriței probelor 1, 2, 5 și 6.

În lucrarea [7] s-a prezentat, în fig. 6, micrografia electronică de transmisie corespunzătoare cristalelor primare de echilibru $ZrAl_3$ cu structură tetragonală care se întîlnesc în probele 1, 2 și 4 iar în fig. 8 micrografia fazei primare metastabile $ZrAl_3$ cu structură cubică care se întîlnește în probele 6 și 8.

În fig. 6a se prezintă micrografia electronică de transmisie corespunzătoare probelor 3 și 7. Se disting cristale de sol.sol. α_{Al} și, la limite, eutectic (sol.sol. $\alpha_{Al} + FeAl_3$). În fig. 6 b se prezintă la mărirea mai puternică structura eutecticului (sol. sol. $\alpha_{Al} + FeAl_3$) iar în fig. 6 c figura de difracție corespunzătoare unui cristal din eutectic. Din calculele de identificare realizate pe computer rezultă că, eutecticul este alcătuit din cristale $FeAl_3$ și sol.sol. α_{Al} .

În fig. 7 a se prezintă micrografia electronică de transmisie a probei 8, iar în fig. 7 b figura de difracție corespunzătoare acesteia. În interiorul

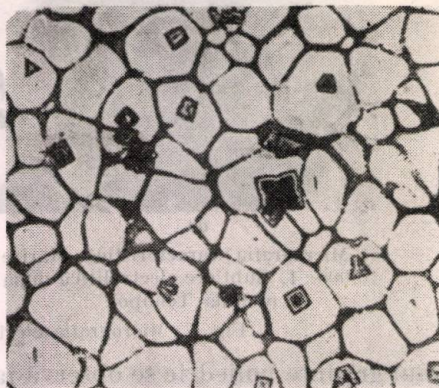


Fig. 5. Microstructura probei 8 la mărirea de 500 : 1. Lustruire electrochimică. Atac NaOH 0,5%.



a) Micrografia eutecticului. Mărirea 100.000 : 1. Subțiere electrochimică după metoda Tenupol.

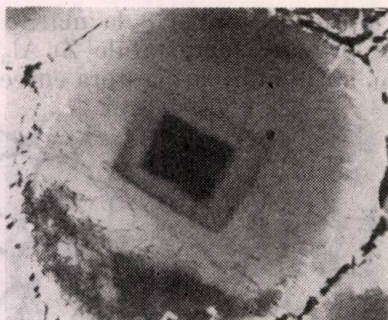


b) Micrografia caracteristică. Subțiere electrochimică după metoda Tenupol. Mărirea 10.000 : 1.

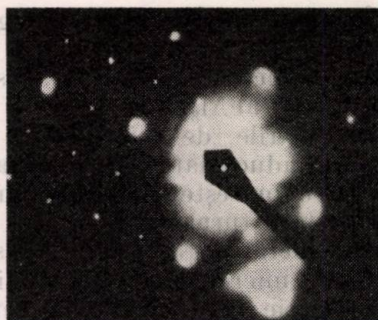


c) Figura de difracție corespunzătoare fig. 6 b.

Fig. 6. Micrografiile electronice de transmisie ale probelor 3 și 7 :



a) Micrografia caracteristică. Mărire 10.000 : 1. Subțiere electrolitică după metoda Tenupol.



b) Figura de difracție corespunzătoare fig. 7 a.

Fig. 7. Micrografia electronică de transmisie a probei 8.

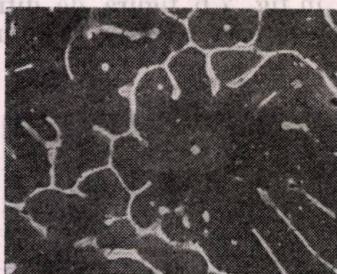
unui grăunte poliedric se observă faza primară metastabilă $Zr Al_3$ cu structură cubică și, la limite, eutectic (sol.sol. $\alpha_{Al} + Fe Al_3$). Calculele de identificare realizate pe computer confirmă că faza existentă în interiorul grăunțelui de sol.sol. α_{Al} este $Zr Al_3$, metastabilă, cu structură cubică.



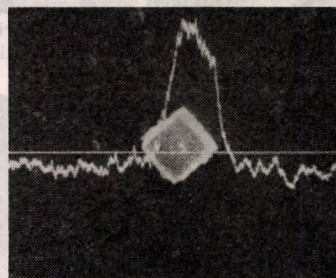
Fig. 8. Micrografia electronică de transmisie a probei 4. Mărire 25.000 : 1. Subțiere electrolitică după metoda Tenupol.

În fig. 8 se prezintă micrografia electronică de transmisie a probei 4. Sînt puse în evidență cristale primare (care, după calculele de identificare efectuate pe computer, sînt $Zr Al_3$ cu structură tetragonală), defecte de împachetare și dislocații.

În fig. 9 a se prezintă micrografia electronică în scanning a probei 8, iar în fig. 9 b analiza chimică $Zr K\alpha$ a fazei primare metastabile $Zr Al_3$ cu structură cubică. Nu a fost evidențiată în această fază prezența Fe.



a) Micrografia electronică caracteristică. Lustruire mecanică. Atac NaOH 0,5 %. Mărire 1.000 : 1.



b) Analiza chimică a fazei primare metastabile $Zr Al_3$ cu structură cubică. Linia $Zr K\alpha$. Lustruire mecanică. Atac NaOH 0,5 %. Mărire 10.000 : 1.

Fig. 9. Micrografia electronică (scanning) și analiza chimică a probei 8.

3. Discutarea rezultatelor

Efectul cel mai pregnant în ceea ce privește finisarea grăunților de turnare a fost obținut prin adăugarea a cca 0,8% Zr în aliaje Al—Fe (proba 8) și turnarea de la temperatura de 900°C în cochilie de cupru răcită cu apă (fig. 4). Cercetările efectuate prin tehnica microscopiei optice și microscopiei electronice au pus în evidență existența, în această probă, a fazei primare metastabilă $Zr Al_3$ cu structură cubică ce joacă rol de germene la cristalizarea aliajelor. Analiza chimică efectuată la scanning nu evidențiază în această fază prezența fierului, ea fiind alcătuită numai din aluminiu și zirconiu.

Adăugând aceeași cantitate de zirconiu în aliaje Al—Fe (proba 4) însă turnând de la temperatura de 750°C în cochilie de cupru răcită cu apă nu se mai obțin aceleași efecte de finisare a structurii. Zirconul se regăsește în acest caz în cea mai mare proporție în cristalele primare de echilibru $Zr Al_3$ cu structură tetragonală iar fierul în cristalele primare de echilibru $Fe Al_3$ și eutectic. Datorită temperaturii scăzute de topire metalul în stare lichidă este sărac în zirconiu, iar la solidificarea rapidă nu se mai formează faza primară metastabilă $Zr Al_3$ cu structura cubică, care joacă rol de germene la cristalizarea aliajelor.

Adăugarea a cca 0,8% Zr în aliajele Al—Fe și turnarea acestora de la temperatura de 900°C în cochilie de cupru răcită cu apă (proba 8) duce la obținerea unor cristale fine de sol.sol. α_{Al} de formă polietrică de mărime relativ uniformă. Spre deosebire de aceasta, microstructura probei 7 realizată în aceleași condiții însă fără zirconiu este alcătuită din cristale grosolane de sol.sol. α_{Al} de mărimi variabile, care se prezintă într-o structură celulară.

Prin comparație cu microstructura probei 8 realizată din Al — 0,88% Fe — 0,78% Zr, proba 6 realizată din Al — 0,84% Zr se prezintă relativ asemănătoare în ceea ce privește mărimea de grăunte. Este însă de anticipat că principalele caracteristici mecanice ale aliajului probei 8 sînt superioare celor ale aliajelor probelor 6 și 7.

În probele obținute prin turnare de la temperatura 750°C atât zirconul cît și fierul este întilnit în cea mai mare proporție în cristalele primare de echilibru $Zr Al_3$ și $Fe Al_3$. Spre deosebire de probele turnate de la temperatura de 900°C, grăunții de sol.sol. α_{Al} ale matricei acestor probe au un grad mult mai mic de suprasaturare în Zr ceea ce ne permite să anticipăm modificări insensibile ale caracteristicilor mecanice după tratamente termice de îmbătrînire.

Concluzii

În prezenta lucrare au fost prezentate rezultatele cercetărilor efectuate asupra structurii de turnare a probelor realizate din aliaje Al—Zr, Al—Fe, și Al—Fe—Zr.

Turnarea aliajelor de la temperatura de 750°C duce la obținerea în structură a cristalelor primare de echilibru $Zr Al_3$ și $Fe Al_3$. În probele turnate de la temperatura de 900°C nu au fost observate cristale primare de echilibru de tipul $Zr Al_3$ sau $Fe Al_3$ însă, au fost puse în evidență cristale

primare metastabile $ZrAl_3$ cu structură cubică, la aliajele cu conținuturi ridicate de zirconiu (probele 6 și 10).

Calculule de identificare efectuate cu ajutorul computerului pe figurile de difracție precum și analizele chimice calitative realizate pe scanning au dus la concluzia că, în fazele primare metastabile $ZrAl_3$ cu structură cubică, nu există Fe.

Adaosele de zirconiu la aliajele Al — Fe turnate de la temperatura de 900°C se manifestă prin obținerea unei structuri fine, alcătuită din grăunți de formă poliedrică în interiorul cărora este plasată faza primară metastabilă $ZrAl_3$ și, la limite, din eutectic (sol.sol. $\alpha_{Al} + FeAl_3$). Ca și în aliajele simple Al — 0,8% Zr, faza primară metastabilă $ZrAl_3$ joacă rol de germene de cristalizare în cursul procesului de solidificare.

Catedra de metalurgie fizică,
studiul metalelor și semiconductorilor

Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Aluminium — Taschenbuch 13 Auflage. Aluminium — Verlag GMBH, Düsseldorf. 1974 p. 53.
2. Altenpohl, D., Aluminium und Aluminium — Legierungen. Springer — Verlag, Berlin, 1965. p. 26.
3. Dumitrescu, C., W. G. Burchard, Influența zirconiului asupra structurii de turnare a aliajelor de aluminiu. Metalurgia, 28 (1976) nr. 11, p. 622.
4. Delamore, G. W., R. W. Smith, The Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium Alloys. Metallurgical Transactions, vol. 2 (June 1971) p. 1733.
5. Fortmann, K. M., W. G. Burchard, O. E. Radezewski, Über ein automatische Verfahren zur Identifizierung feinsten Kristalliner Teilchen mittels Feinbereichbeugung und Datenverarbeitung. Vortrag 17. Tagung für Elektronenmikroskopie von 21. bis 26. September 1975, Berlin.
6. Ichikawa, R., T. Ohashi, T. Ikeda, Effect of Cooling Rate and Supercooling Degree on Solidified Structures of Al—Mn, Al—Cr and Al—Zr Alloys in Rapid Solidification. Transaction Jap. Inst. Met. 12 (1971) p. 280.
7. Dumitrescu C., W. G. Burchard, Über Strukturfeinungsmechanismus bei Aluminium — Zirkon — Gusslegierungen. Vortrag. 43. Internationaler Giessereikongress 5.—10. Sept. 1976 Rumänien, Bukarest.

Praktische Untersuchungen über Zirkon-Dnifluss im Al—Fe-Crusslegierungen

In Aluminium-Eisen-Legierungen mit 0,8%Zr wurden das Gussgefüge und die auftretenden Primärausscheidungen nach schneller Erstarrung in einer wassergekühlten Kupferkokille untersucht. Während bei höherer Zirkonium-Sättigung der Schmelze die von langsam abgekühlten Proben her neben $FeAl_3$ auch $ZrAl_3$ -Gleichgewichtsphase als Primärausscheidung auftritt, findet man in Proben mit geringerer Zirkonium-Übersättigung gegenüber der infolge der schnellen Erstarrung auf etwa 0,5% erhöhten Zirkonium-Löslichkeit im α -Mischkristall die neue metastabile kubische $ZrAl_3$ -Phase als Primärausscheidung. In einem kritischen von der Abkühlgeschwindigkeit und der Giesstemperatur abhängigen Konzentrationsbereich findet deshalb eine Kornfeinung des Gussgefüge statt.



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE—METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehniceii din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehniceii din București“, и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут публиковаться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производится по адресу института:

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY—METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehniceii din București“ and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the folwing address

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE—MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuent les anciens periodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehniceii din București“ et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMANIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)**

1978 APR 7

F 1130/1

BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE – METALURGIE

TOMUL XXXIX NUMĂRUL 4 ANUL 1977,
OCTOMBRIE – DECEMBRIE

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician *Radu Voinea*

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenitescu*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. ing. *Călin Sergiu* (secretar științific); Prof. dr. *Octavian Stănășilă*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București,
Splaiul Independenței 313. Cod. 77206 Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMÂNIA

Sumar



1978 MAR 9

MATEMATICA

M. Blumenfeld, R. Folea

An Interpolation Method Based on Two Bordering Functions

3

FIZICA

Cornelia Moțoc, Iuliana Cuculescu, Maria Honciuc
O. Savin

Dispozitive cu cristale lichide coolesterice cu comportare optică bistabilă în
cîmp electric și aplicații

9

CHIMIE

Rodica Vilcu, Zoia Cenușe, Zoia Mocovan

Interpretarea coeficienților de activitate la diluție infinită în sisteme binare
de neelectroliți pe baza unor modele ale stării lichide

17

Mihaela Hillebrand, V. Em. Sahini, Elena Vo-
lanschi

Electronic Structure of the Chlore-benzenes in Connection with Their Biolo-
gical Activity

27

Cristina Mandravel, Lucia Nesfântu

Studiul unor complecși de tip $n-\sigma$ prin spectrofotometrie UV (I)

33

Constanța Gheorghiu, Florica Zălaru, Ghizela
Martineck

Hexacloroplatinați de oniu

41

INGINERIE CHIMICĂ

I. Teoreanu, I. Onea, Cecilia Hriscu, Liana Bucea,
Ruxandra Bănescu, Irina Stamate

Corrélations entre les modifications structurales-morphologiques des clin-
kers de ciment Portland minéralisés et leurs résistances mécaniques

47

Aurelia Dinescu, Iulia Strugaru, Ana Maria Lu-
pu, Gr. Teodorescu

Studiul efectelor termice și al solubilității în soluții etanolice ale unor com-
plecși metalpiridinici

55

Fl. Urseanu, L. Floru, C. Tărăbășanu, Mihăilă,
D. Enescu

Sinteza 4-N.-acetil-2,4-toluilendiaminei și a unor coloranți azoici de dispersie
derivați

65

METALURGIE

Maria Rădulescu, Hildegard Nicula, Alexandra Dobres, I. Sirbu

Stabilirea regimului optim de călire pentru un oțel rapid cu molibden 71

V. Brabie 71

Some Considerations on the Interaction of the Air Bubbles with Molten Steel

Part II 83

Lucia Cincă 83

Variația elementelor de substructură ale fazei α din aliajul Cu-Al cu 10% Al prin tratament termomecanic de temperatură înaltă 91

E. Florian

Cu privire la transferul de masă la carbonitrurarea în endogaz cu adaose de amoniac 101



1978 MAR 9

C.Z.: 517.98:517.51

MATEMATICĂ

AN INTERPOLATION METHOD BASED ON TWO BORDERING FUNCTIONS*

M. BLUMENFELD, R. FOLEA

An interpolation method is proposed, by which an analytic function is approximated by two polynomials, which are superior and inferior borders of the given function.

A function, given by an analytic form, $y = f(x)$, $x \in [a, b]$, may be approximated by two interpolation functions $\Phi_\alpha(x)$ and $\Phi_\beta(x)$, so that:

$$(f(x) - \Phi_\alpha(x)) \cdot (f(x) - \Phi_\beta(x)) < 0, \text{ for any } x \in (a, b) \text{ and}$$

$$\Phi_\alpha(a) = \Phi_\beta(a) = f(a); \Phi_\alpha(b) = \Phi_\beta(b) = f(b).$$

Proposition A

Let $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ be a function three times continuously differentiable on $[a, b]$. If

$$g(a) = g(b) = 0, \quad (1)$$

$$g'(a) = 0 \quad (2)$$

$$g'''(x) \neq 0 \text{ for any } x \in (a, b), \quad (3)$$

then $g(x) \cdot g'''(x) < 0$, for any $x \in (a, b)$.

Demonstration: Since $g(a) = g(b)$ and g is differentiable, then, according to Rolle's theorem there is $\xi \in (a, b)$, so that

$$g'(\xi) = 0 \quad (4)$$

$g'(a) = g'(\xi)$ and g' is differentiable, then (Rolle) there is

$$\eta \in (a, \xi), \text{ so that } g''(\eta) = 0. \quad (5)$$

* Manuscript received 28 May 1977

Let prove that η from eq. (5) is unique: let be $\bar{\eta} \in (a, b)$, $\bar{\eta} \neq \eta$, so that $g''(\bar{\eta}) = 0$. But $g''(\bar{\eta}) = g''(\eta)$ and g'' is differentiable, then (Rolle) there is $\zeta \in (\bar{\eta}, \eta)$ or $\zeta \in (\eta, \bar{\eta})$, so that $g'''(\zeta) = 0$, which contradicts (3). Hence, η from eq. (5) is unique.

Let now prove that ξ from eq. (4) is also unique. First, suppose $\bar{\xi} \in (a, \xi)$, so that $g'(\bar{\xi}) = 0$. But $g'(a) = g'(\bar{\xi})$ and g' is differentiable, then (Rolle) there is $\eta_1 \in (a, \bar{\xi})$, so that $g''(\eta_1) = 0$; $g'(\bar{\xi}) = g'(\xi)$ and g' is differentiable, then (Rolle) there is $\eta_2 \in (\bar{\xi}, \xi)$, so that $g''(\eta_2) = 0$. Because $\eta_1 \in (a, \bar{\xi})$ and $\eta_2 \in (\bar{\xi}, \xi)$ it follows that $\eta_1 \neq \eta_2$. But we have shown that there is only one point η , in the interval (a, b) , so that $g''(\eta) = 0$. Hence, there is not $\bar{\xi} \in (a, b)$ so that $g'(\bar{\xi}) = 0$.

Let be $\bar{\xi} \in (\xi, b)$, so that $g'(\bar{\xi}) = 0$. But $g'(\bar{\xi}) = g'(\xi)$ and g' is differentiable, then (Rolle) there is $\bar{\eta} \in (\xi, \bar{\xi})$, so that $g''(\bar{\eta}) = 0$. Because $\eta \in (a, \xi)$ and $\bar{\eta} \in (\xi, \bar{\xi})$, $\eta \neq \bar{\eta}$. But we have shown that η is the unique point where $g''(\eta) = 0$; hence, there is not $\bar{\xi} \in (\xi, b)$, so that $g'(\bar{\xi}) = 0$. Accordingly, ξ from eq. (4) is unique.

We shall prove that $g(x) \neq 0$ for any $x \in (a, b)$. Let be $\bar{x} \in (a, b)$, so that $g(\bar{x}) = 0$. But $g(a) = g(\bar{x})$ and g is differentiable, then (Rolle) there is $\xi_1 \in (a, \bar{x})$, so that $g'(\xi_1) = 0$; $g(\bar{x}) = g(b)$ and g is differentiable, then (Rolle) there is $\xi_2 \in (\bar{x}, b)$, so that $g'(\xi_2) = 0$. Because $\xi_1 \in (a, \bar{x})$ and $\xi_2 \in (\bar{x}, b)$, $\xi_1 \neq \xi_2$, which is not possible, because ξ is unique.

The sign of the function $y = g(x)$ does not change for $x \in (a, b)$, hence it is sufficient to look for its sign in the proximity of the point a .

1. Let be $g'''(x) < 0$; then g'' decreases to $g''(\eta) = 0$, hence $g''(x) > 0$ on (a, η) ; then g' increases from $g'(a) = 0$, that is $g'(x) > 0$, hence g increases from $g(a) = 0$, therefore $g(x) > 0$.

2. Let be $g'''(x) > 0$; then g'' increases to $g''(\eta) = 0$, hence $g''(x) < 0$ on (a, η) ; so g' decreases from $g'(a) = 0$, hence $g'(x) < 0$; thus g decreases from $g(a) = 0$, therefore $g(x) < 0$.

Accordingly $g(x) \cdot g'''(x) < 0$, for any $x \in (a, b)$.

Proposition A is so demonstrated.

Proposition B

Let $g: [a, b] \rightarrow R$, be a three times continuously differentiable function on the interval $[a, b]$. If

$$g(a) = g(b) = 0,$$

$$g'(b) = 0, \quad (6)$$

$$g'''(x) \neq 0, \text{ for any } x \in (a, b),$$

then $g(x) \cdot g'''(x) > 0$, for any $x \in (a, b)$.

Demonstration. One may follow the demonstration of Proposition A. It is enough to observe that under the hypothesis of the Proposition B, the function $h(x) = g(a + b - x)$ fulfills all the conditions from Proposition A, hence $h \cdot h''' < 0$, that is $g(x) \cdot g'''(x) > 0$, for any $x \in (a, b)$.

Proposition C

Let $g: [a, b] \rightarrow R$ be a function, supposed to be continuously differentiable $2n + 1$ times, on its definition domain. If

$$\left. \begin{aligned} g(a) &= g(b) = 0, \\ g'(a) &= g'(b) = 0, \\ &\vdots \\ g^{(n-1)}(a) &= g^{(n-1)}(b) = 0, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$g^{(n)}(a) = 0, \quad (8)$$

and $g^{(2n+1)}(x) \neq 0$, for any $x \in (a, b)$,

$$\text{then } \text{sign}(g(x) \cdot g^{(2n+1)}(x)) = (-1)^n, \text{ for any } x \in (a, b). \quad (9)$$

If eq. (8) is replaced by

$$g^{(n)}(b) = 0, \quad (10)$$

$$\text{then } \text{sign}(g(x) \cdot g^{(2n+1)}(x)) = -(-1)^n, \text{ for any } x \in (a, b). \quad (11)$$

(I) Consider the hypothesis (8).

Following the same way as for Proposition A, by using Rolle's theorem, we obtain

$g(a) = g(b)$, then there is $\xi_1^1(a, b)$, so that $g'(\xi_1^1) = 0$,

$g'(a) = g'(\xi_1^1)$, then there is $\xi_1^2 \in (a, \xi_1^1)$, $g''(\xi_1^2) = 0$,

$g'(\xi_1^1) = g'(b)$, then there is $\xi_2^2 \in (\xi_1^1, b)$, $g''(\xi_2^2) = 0$ and so on.

Thus the following zeros for the successive derivatives of the function $y = g(x)$, are obtained

$$g'(x) = 0 \text{ for } x = a; \xi_1^1; b.$$

$$g''(x) = 0 \text{ for } x = a; \xi_1^2; \xi_2^2; b,$$

$$g'''(x) = 0 \text{ for } x = a; \xi_1^3; \xi_2^3; \xi_3^3; b.$$

$$\dots$$

$$g^{(n-1)}(x) = 0 \text{ for } x = a; \xi_1^{n-1}; \xi_2^{n-1}; \dots; \xi_{n-1}^{n-1}; b.$$

$$g^{(n)}(x) = 0 \text{ for } x = a; \xi_1^n; \xi_2^n; \dots; \xi_n^n.$$

$$g^{(n+1)}(x) = 0 \text{ for } x = \xi_1^{n+1}; \xi_2^{n+1}; \dots; \xi_{n+1}^{n+1}.$$

$$\dots$$

$$g^{(2n-1)}(x) = 0 \text{ for } x = \xi_1^{2n-1}; \xi_1^{2n-1}.$$

$$g^{(2n)}(x) = 0 \text{ for } x = \xi_1^{2n}.$$

This is equivalent to $\delta_\alpha(x) \cdot \delta_\beta(x) < 0$, or

$$(f(x) - \Phi_\alpha(x)) \cdot (f(x) - \Phi_\beta(x)) < 0 \text{ for any } x \in (a, b)$$

If the approximation

$$f(x) \approx \frac{\Phi_\alpha(x) + \Phi_\beta(x)}{2}, \quad x \in (a, b),$$

is considered, the absolute error

$$\left| f(x) - \frac{\Phi_\alpha(x) + \Phi_\beta(x)}{2} \right|, \text{ is smaller than}$$

$$\varepsilon(x) = \frac{|\Phi_\alpha(x) - \Phi_\beta(x)|}{2}, \text{ for any } x \in (a, b).$$

Strength of Materials Department
Polytechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Bucharest

B I B L I O G R A P H Y

M. Blumenfeld, Calculul barelor cu calculatoare numerice, Ed. Tehnică, București, 1975.

O metodă de interpolare bazată pe două funcții limitatoare

Se propune o metodă de interpolare, prin care o funcție analitică este aproximată prin două polinoame, care limitează superior și inferior funcția considerată.

This is equivalent to $\delta_2(x) \cdot \delta_3(x) > 0$, or

$$f(x) - \Phi_2(x) \cdot f(x) - \Phi_3(x) < 0, \text{ for any } x \in (a, b).$$

If the approximation

$$f(x) \approx \frac{\Phi_2(x) - \Phi_3(x)}{2}, \quad x \in (a, b),$$

is considered, the absolute error

$$\left| f(x) - \frac{\Phi_2(x) + \Phi_3(x)}{2} \right|$$

is smaller than

$$\varepsilon(x) = \frac{\Phi_2(x) - \Phi_3(x)}{2}, \text{ for any } x \in (a, b).$$

Department of Mathematics, Faculty of Sciences,
Polytechnical Institute "George Gh. Ghica" Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. Bărbulescu, Catalin, *Interpolarea numerică*, Ed. Tehnică, București, 1973.

O metodă de interpolare bazată pe două funcții interpolante

Se propune o metodă de interpolare, prin care o funcție analizată este aproximată prin două polinoame, care înlocuiesc superior și inferior funcția considerată.

CZ.: 535+85
35.012:548.1.021

DISPOZITIVE CU CRISTALE LICHIDE COLESTERICE CU COMPORTARE OPTICĂ BISTABILĂ ÎN CÎMP ELECTRIC ȘI APLICAȚII*

CORNELIA MOȚOC, IULIANA CUCULESCU, MARIA HONCIUC - O. SAVIN

Straturi de cristale lichide colestereice cu anizotropie dielectrică pozitivă ($\Delta\epsilon > 0$) prezintă o tranziție de fază colesteric nematic indusă de cîmpul electric, adică o comportare bistabilă în raport cu schimbările de textură între două faze, fapt care le face utile pentru dispozitive cu configurație tip matrice.

Amestecuri de cristale colestereice compensate cum ar fi clorura de colesteril și crotonatul de colesteril (75 : 25% în greutate) se dovedesc a avea mai multe caracteristici care le fac utile pentru dispozitive de afișare. Se prezintă câteva aplicații.

Introducere

În ultima vreme încep să-și găsească o extindere din ce în ce mai mare dispozitivele optoelectronice de afișare cu cristale lichide. Inițial, interesul cel mai mare a fost acordat dispozitivelor cu cristale lichide nematice bazate în principiu pe fenomenul de împrăștiere dinamică a luminii, adică pe posibilitatea de a realiza, prin intermediul unui cîmp electric exterior, a unei tranziții din starea opacă în starea transparentă și invers.

Dispozitivele de afișare cu cristale lichide, spre deosebire de alte dispozitive folosite în acest scop, nu emit lumină proprie ci numai dispersează lumina incidentă **. Ele prezintă o serie de avantaje dintre care vom menționa următoarele :

1 — Consum mic de energie asociat cu posibilitatea de a urmări afișarea în condiții de iluminare a încăperii în limite destul de largi.

2 — Posibilitatea de a proiecta dispozitive astfel încît să poată fi afișate mai multe culori și chiar să se „rețină” informația în condițiile în care mixturile de cristale lichide sînt convenabil selectate.

3 — Oferă o suprafață de afișare foarte mare și în același timp un volum mic, fapt care face ca alimentarea cu energie electrică să nu fie pretențioasă.

4 — Sînt compatibile cu circuite integrate datorită unor tensiuni de lucru foarte scăzute.

* Manuscris prelat redacției la data de 7 iulie 1977

** Din aceste motive, contrastul realizat cu aceste dispozitive nu variază cu intensitatea luminoasă din incinta în care este introdus. Cu cristale lichide există posibilități tehnice de realizare a unor contraste suficient de mari, cum ar fi 40 : 1.

Dispozitivele realizate cu cristale lichide nematice au fost folosite, într-o primă etapă, pentru afișarea digitală sau alfa-numerică; s-au proiectat cu acestea dispozitive de semnalizare, de avertizare precum și dispozitive analogice [1 — 4].

Relativ recent s-a constatat că mixturi de cristale lichide nematice și colesterice (90 : 10 %) ca de altfel și cristale lichide colesterice cu anizotropie dielectrică pozitivă pot fi utilizate în vederea afișării numerice deoarece sub influența unui câmp electric exterior prezintă tranziție de fază colesteric-nematic, fapt care face ca dispozitivul să treacă din starea în care lumina este puternic împrăștiată într-o stare care prezintă o transparență perfectă [5 — 7].

În această lucrare se studiază tranziția de fază pe care o prezintă o mixtură de cristale lichide colesterice și se analizează posibilitatea folosirii acesteia în vederea realizării unor dispozitive de afișare numerică.

1. Rezultate experimentale

Realizarea dispozitivului

Dispozitivul cu cristal lichid este alcătuit din două plăci de sticlă acoperite pe fețele interioare cu un strat conductor de SnO_2 între care se introduce un strat de cristal lichid delimitat de distanțori Mylar de 4 — 30 μm .

În vederea realizării unei ordonări a stratului de cristal lichid, electrozii au fost tratați cu lecitină, o substanță organică ce favorizează obținerea unei orientări perpendiculare a moleculelor pe suprafața electrozilor. Dispozitivul a fost umplut cu mixtura clorură de colesteril-crotonat de colesteril în proporție de 75 : 25 % în greutate, folosind o metodă de capilaritate. Apoi sistemul a fost închis ermetic cu o rășină epoxidică.

Tranziția de fază colesteric-nematic.

Mixtura 75 : 25 % din clorură de colesteril și crotonat de colesteril posedă o anizotropie pozitivă a permitivității dielectrice $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} > 0$ și o anizotropie negativă a conductivității electrice $\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp} > 0$. Ea se încadrează în categoria mixturilor colesterice *compensate*, deoarece la o temperatură definită T_n (temperatura de nematizare) cei doi componenți — clorura respectiv crotonatul de colesteril, caracterizați prin structuri helicoidale dextrogire respectiv levogire își compensează puterea de răsucire. Compusul rezultat apare cu un pas infinit al helicei colesterice și se comportă ca un cristal lichid nematic. Din punct de vedere optic el este un cristal uniax negativ când $T = T_n$ iar când $T > T_n$ un cristal uniax pozitiv.

Temperatura de nematizare a acestui compus a fost determinată în felul următor :

Mixtura a fost încălzită la o temperatură mai mare decât cea corespunzătoare stării de lichid izotrop și apoi răcit foarte lent cu viteza de 1°C/min. Nuclearea fazei colesterice se face prin apariția unei texturi conic-

* Se înțelege prin indicele „||” respectiv „ $\perp$ ” că măsurarea parametrului a fost efectuată când câmpul electric a fost paralel respectiv perpendicular pe axele moleculare lungi ale cristalului lichid.

focale, care, în jurul temperaturii de 57°C se transformă în textură planară iar la aproximativ 42°C în textură homeotropă *. În vecinătatea temperaturii de nematizare, spiralele colesterice se aliniază paralel cu electrozii, pasul helicei crește și devine infinit când transformarea în fază nematică a fost desăvârșită. La mixtura examinată $T_n = 37^{\circ}\text{C}$.

Transformarea de fază colesteric-nematic, care apare în prezența unui câmp electric continuu sau alternativ poate fi descrisă conform Fig. 1. Mai întâi se produce o orientare a axei helicei într-o direcție perpendiculară

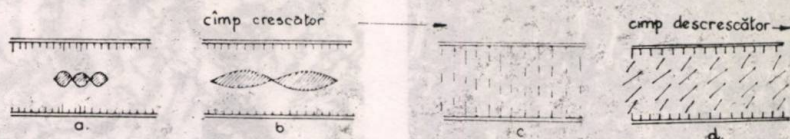
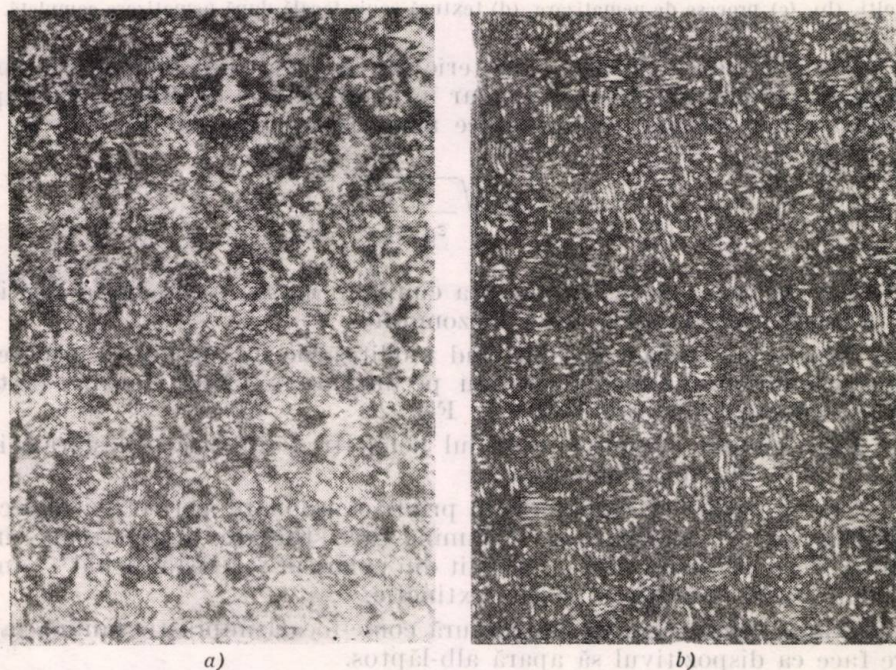


Fig. 1. Transformare de fază colesteric-nematic în câmp electric (a) textură homeotropă (b) mărirea pasului spiralei colesterice (c) textură nematică-homeotropă, (d) relaxare conic-focală

pe câmpul exterior iar apoi are loc creșterea pasului helicei odată cu creșterea câmpului. Când câmpul exterior are o valoare critică E_c , pasul helicei devine infinit iar moleculele se orientează în direcția câmpului, ca în cazul unui lichid nematic.



a)

b)

* În textura planară axele spiralelor colesterice sînt perpendiculare pe electrozii (paralele cu câmpul) în timp ce în textura homeotropă axele sînt paralele cu electrozii.

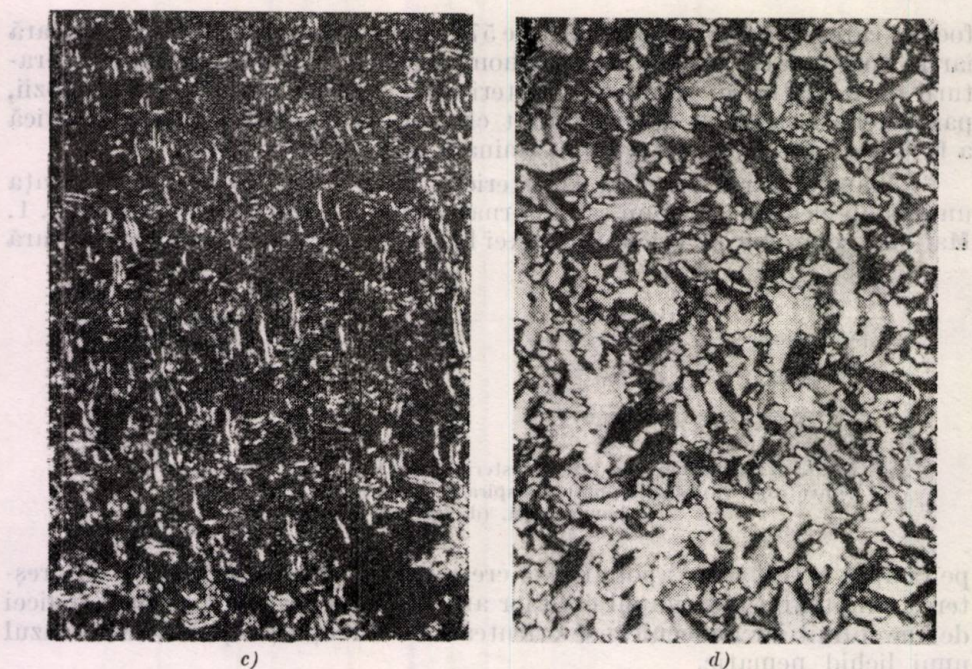


Fig. 2. Aspecte microstructurale în mixtură 75 : 25 % clorură-cortonat de coleseril, (a) $\varepsilon = 0$ volți, (b), (c) procese de nematizare, (d) textură conic focală după nematizare completă.

Transformarea de fază colesteric-nematic în câmp magnetic a fost discutată teoretic de Gennes [8] iar în câmp electric de Meier [9]. După acesta, câmpul electric care produce nematizarea este dat de :

$$E_k \uparrow = \frac{\pi^2}{p_0} \sqrt{\frac{k_{22}}{\varepsilon_0 (\varepsilon_{11} - \varepsilon_1)}}.$$

unde p_0 este pasul helicei în absența câmpului iar k_{22} o constantă elastică de răsucire caracteristică fazei mezomorfe.

Aspectele experimentale privind modificările de textură ca urmare a aplicării unui câmp electric continuu pe mixtura 75 : 25 % clorură : crotinat de coleseril sînt prezentate în Fig. 2.

Cînd câmpul descrește, cristalul lichid trece în fază colesterică iar textura este din nou conic-focală.

Starea nematică, caracterizată printr-o ordonare perfectă a moleculelor este perfect transparentă la lumina care străbate dispozitivul; cînd lumina trece printr-un sistem alcătuit din polarizor — cristal lichid — analizor, în aceste condiții se obține extincție.

Starea colesterică, cu o structură conic-focală împrăștie lumina fapt care face ca dispozitivul să apară alb-lăptos.

Cele două stări susceptibile de a fi realizate cu o mixtură colesterică conferă posibilitatea realizării unui dispozitiv optoelectronic bistabil care în anumite condiții să realizeze afișarea unor informații.

Efecte de bistabilitate.

Tranziția colesteric-nematic este mai complexă: ea prezintă un caracter ireversibil. Astfel, dacă se pleacă de la o textură conic focală și se mărește intensitatea câmpului exterior, nematizarea se produce la un câmp critic E_c dat de expresia (1). Micșorînd câmpul, tranziția nematic-colesteric are loc la un câmp mai mic care, conform considerațiilor lui Greubel [10], este dat de:

$$E_{k\uparrow} = \frac{\pi}{p_0} \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0(\varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp})} \left[\frac{4k_{22}^2}{k_{33}} - k_{33} \left(\frac{p_0}{\varepsilon} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

unde k_{33} este constanta elastică de îndoire. Comportarea ireversibilă se datorește defectelor existente în stratul de cristal lichid.

Existența a două câmpuri critice $E_{c\uparrow}$ și $E_{c\downarrow}$ precum și a unui ciclu de histerezis prezintă interes din punctul de vedere al realizării unei comutări electrice între cele două structuri sau producerii unui efect de bistabilitate.

În Fig. 3 se prezintă câteva cicluri de histerezis obținute pe un dispozitiv cu mixtura 75 : 25% CC—CCR la diferite temperaturi.

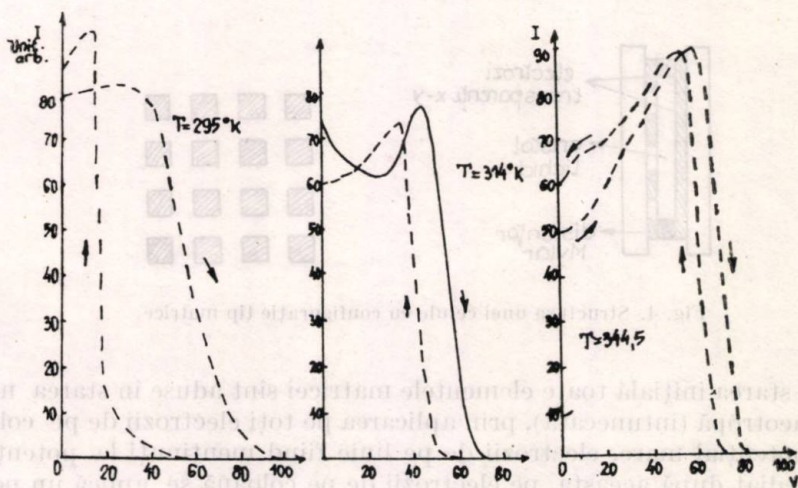


Fig. 3. Cicluri de histerezis obținute pe un dispozitiv cu mixtură 75 : 25% CC—CCR la diferite temperaturi.

Fiecare punct de pe reprezentarea grafică a fost trasat după 30 secunde de la aplicarea unei alte tensiuni electrice. Se constată că în cazul acestei mixturi efectul de bistabilitate poate fi folosit pe un domeniu destul de extins de temperaturi: începînd de la o temperatură $T > T_n$ cînd cristalul prezintă o fază colesterică metastabilă și pînă la temperaturi ridicate apropiate de temperatura de tranziție în stare izotropă.

2 Aplicații

Valve de lumină.

Un dispozitiv cu cristal lichid care prezintă tranziția de fază coles-teric-nematic poate fi folosit ca valvă de lumină astfel :

Inițial se aplică o tensiune pe plăci corespunzătoare valorii medii a intensităților cîmpurilor $E\uparrow$ și $E\downarrow$; în aceste condiții cristalul lichid este în stare nematică iar prin sistemul polarizor-cristal lichid-analizor nu trece lumină.

Durata de acțiune a valvei de lumină este comandată de tensiunea aplicată pe electrozi; cînd aceasta este întreruptă, cristalul lichid trece în starea colesterică cu structura conic-focală, care împrășteie lumina.

Dispozitive de afișare cu configurație de tip matrice.

Înainte de realizarea dispozitivului, plăcile din sticlă acoperite cu SnO_2 se atacă chimic astfel încît să se realizeze șiruri de electrozi paraleli. Dispozitivul se realizează așezînd cei doi electrozi în așa fel încît să se formeze o matrice $X - Y$

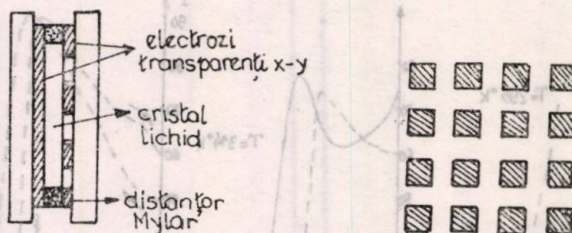


Fig. 4. Structura unei celule cu configurație tip matrice.

În starea inițială toate elementele matricei sînt aduse în starea nematică homeotropă (întunecată), prin aplicarea pe toți electrozii de pe coloană a unui potențial mare, electrozii de pe linie fiind menținuți la potențialul zero. Imediat după aceasta, pe electrozii de pe coloană se aplică un potențial de menținere cu valoarea $U_s \sim \frac{1}{2}(E\uparrow + E\downarrow)$. Reducerea tensiunii la valoarea de menținere U_s nu influențează starea nematică în elementele dispozitivului de tip matrice.

Pentru a fi scris, un element de matrice trebuie adus de la „negru” la „luminos”, ceea ce se poate face dacă tensiunea de menținere aplicată pe elementul respectiv este înlăturată un timp scurt necesar realizării tranziției în starea conic-focală împrăștiitoare. Această stare persistă un timp, fapt care indică înmagazinarea informației care durează pînă cînd din nou este aplicată o tensiune cu o valoare mai mare decît U_c .

Informația poate fi scrisă pe o linie într-un interval de timp de ordinul a 20 ms. Din cauza timpului lung de răspuns, efectul descris se poate aplica în dispozitive în care informația vizuală necesită o înmagazinare într-un interval mai mare de timp; el poate fi util în dispozitive de afișare alfanumerică.

În Fig. 5 este reprezentată schema bloc a unui sistem cu configurație tip matrice cu care se pot afișa diferite caractere (11). În Fig. 6 se reprezintă tensiunile alternative, cu defazajele respective dintre ele, care se aplică pe electrozii Y de pe coloane și pe electronii X de pe linii. Matricea

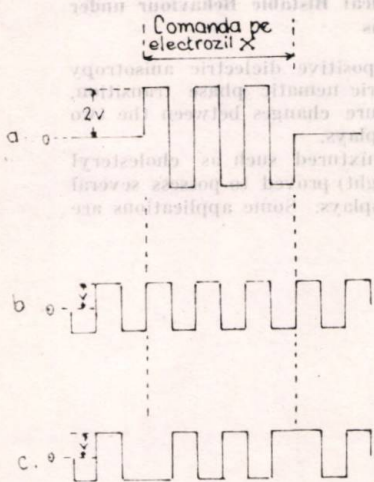


Fig. 5.

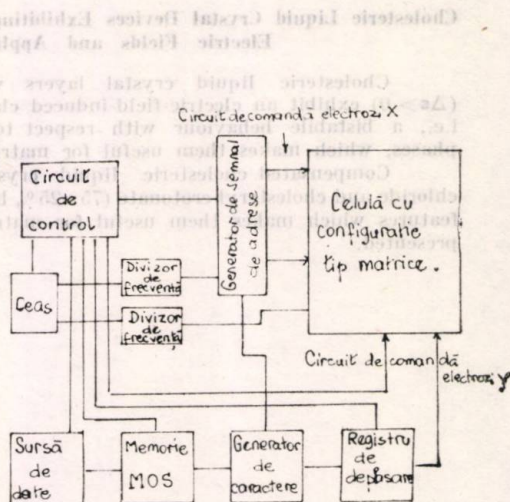


Fig. 6.

operează printr-o metodă de „scanning”. Fiecare electrod este comandat succesiv de celălalte electrod al circuitului de comandă, așa cum se indică în Fig. 6a. Pe electrozii Y care corespund regiunilor opace se aplică tensiuni alternative, cu amplitudine mai mică decât cea critică, conform Fig. 6b. Pe electrozii Y corespunzători regiunilor transparente se aplică tensiuni mari (Fig. 6c).

Catedra de fizică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej”
București

BIBLIOGRAFIE

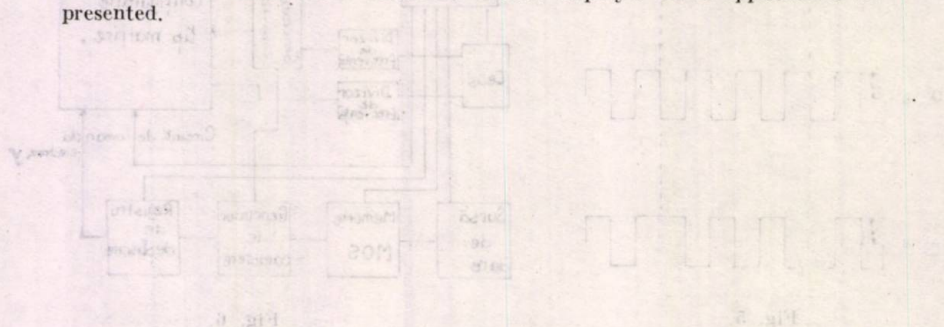
1. B. O. Seraphim — Optical Properties of Solids. New Developments. North Holland, Amsterdam (1976)
2. G. Meier, E. Sackmann, J. G. Grabmaier — Applications of Liquid Crystals, Springer Verlag, Berlin (1975)
3. A. L. Goodman, J. Vac. Sci. Technol., 10, 804 (1973)
4. T. S. Creagh, Proc. of the IEEE 71, 814 (1973)

5. J. J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Phys. Rev. Letters **20**, 1024 (1968)
6. F. J. Kahn, Phys. Rev. Lett. **24**, 209 (1970)
7. K. H. Walter, H. H. Kruger, Ber. Bunsen Ges. **78**, 912 (1974)
8. P. G. de Gennes, Solid State Comm. **6**, 163 (1968)
9. R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett. **9**, 281 (1968)
10. W. Greubel, Appl. Phys. Lett. **25**, 5 (1974)
11. Tetsuro Ohtsuka, Masahide Tsukamoto and Mitsuharu Tsuchiya Japanese J. Appl. Phys. **12**, 371 (1973)

Cholesteric Liquid Crystal Devices Exhibiting Optical Bistable Behaviour under Electric Fields and Applications

Cholesteric liquid crystal layers with positive dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon > 0$) exhibit an electric-field-induced cholesteric nematic phase transition, i.e., a bistable behaviour with respect to texture changes between the two phases, which makes them useful for matrix displays.

Compensated cholesteric liquid crystal mixtures such as cholesteryl chloride and cholesteryl crotonate (75 : 25 % by weight) proved to possess several features which makes them useful for matrix displays. Some applications are presented.



operarea prin metoda de „scenariu”. Fiecare electrod este conectat la un circuit de comandă care poate să modifice în mod independent nivelul de tensiune aplicat fiecărui electrod. În figura 6a se prezintă schema electrică a unui dispozitiv de acest tip. În figura 6b se prezintă schema electrică a unui dispozitiv de acest tip, în care se utilizează un circuit de comandă comun pentru toți electrozii. În figura 6c se prezintă schema electrică a unui dispozitiv de acest tip, în care se utilizează un circuit de comandă comun pentru toți electrozii. În figura 6d se prezintă schema electrică a unui dispozitiv de acest tip, în care se utilizează un circuit de comandă comun pentru toți electrozii.

Contribuție la fizica
Institutul Politehnic „Gheorghe Ghica” – Iași
Iași

BIBLIOGRAFIE

1. J. A. Zuckerman, Optical Properties of Solids, New Developments, North Holland, Amsterdam (1976)
2. J. A. Zuckerman, A. G. Gombosi, Applications of Liquid Crystals, Springer-Verlag, Berlin (1975)
3. J. A. Zuckerman, J. Mol. Sci. Technol., **10**, 801 (1973)
4. J. A. Zuckerman, Proc. of the IEEE, **71**, 811 (1973)

C.Z.: 541.124:547.532 537

INTERPRETAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN SISTEME BINARE DE NEELECTROLITI PE BAZA UNOR MODELE ALE STĂRII LICHIDE*

RODICA VÎLCU, ZOIA CENUȘE, ZOIA MOCOVAN

S-au calculat contribuțiile configuraționale și interacționale ale coeficienților de activitate la diluție infinită în sistemele benzen — metilciclopentan și benzen — ciclohexan, utilizând modelul evasirețelar și modelul punctelor de contact și al segmentelor de contact.

S-au extins aceste modele în cazul sistemelor care conțin și molecule ciclice, obținându-se rezultate neașteptat de bune.

Introducere

În această lucrare ne-am propus studiul termodinamic al unor sisteme binare de hidrocarburi, utilizând diverse modele ale stării lichide.

Dintre teoriile termodinamicii statistice ce pot fi aplicate amestecurilor de hidrocarburi, ne-am referit la utilizarea teoriei quasi-reticulare.

Din cauza dificultăților experimentale de obținere a coeficienților de activitate s-a încercat aplicarea a două variante ale modelului quasi-rețelar: metoda punctelor de contact și metoda segmentelor de contact, în scopul obținerii unor ecuații care ar putea să înlocuiască efortul experimental.

Exemplificarea rezultatelor bune ale acestei metode în corelarea coeficienților de activitate pentru diferite amestecuri binare de hidrocarburi, sugerează că metoda ar putea fi utilizată în general pentru toate amestecurile nepolare de hidrocarburi.

1. Obținerea experimentală a coeficienților de activitate la diluție infinită în sisteme binare de hidrocarburi: benzen-metilciclopentan și benzen-ciclohexan

S-au determinat experimental, entalpiile de amestecare în sistemele benzen-ciclohexan, benzen-metilciclopentan la două paliere de temperatură, 25°C și 35°C. Măsurătorile experimentale, au fost făcute cu un calori-

* Manuscris predat redacției la data de 9 iulie 1977

metru adiabatic de capacitate 100 cm³. Variația de temperatură s-a înregistrat cu termometrul Beckmann, cu o precizie de 5.10⁻³°C. Termostatarea s-a făcut cu un termostat U 10, cu o precizie de 5.10⁻²°C.

Calcularea coeficienților de activitate se poate realiza pe baza aplicabilității relației Gibbs-Helmholtz sistemelor în studiu :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Delta G^E}{T} \right]_P = - \frac{\Delta H^E}{T^2} \quad (1)$$

Relația Gibbs-Helmholtz ne permite evaluarea energiei libere de exces din entalpii de exces, respectiv calcularea coeficienților de activitate care se obțin pe baza relației :

$$\Delta G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2)$$

Problema interesantă este de a aprecia direct parametrii din ecuațiile de corelare ale coeficienților de activitate, în cazul ecuațiilor ce se deduc din dezvoltarea Wohl [1] și care reprezintă logaritmi coeficienților de activitate la diluție infinită :

$$\begin{aligned} \log \gamma_{ij}^\circ &= A_{ij} \\ \log \gamma_{ji}^\circ &= A_{ji} \end{aligned} \quad (3)$$

Relația (1) devine :

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_i^\circ}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial A_{ij}}{\partial T} \right)_P = - \frac{(\Delta H^E)_i^\circ}{2,3 RT^2} \quad (4)$$

Ecuațiile de corelare ale coeficienților de activitate permit generalizarea satisfăcătoare a datelor experimentale în intervalul în care :

$$T^{n_i} \log \gamma_i^\circ = A_{ij} = \text{const.} \quad (5)$$

Din relația Gibbs-Helmholtz (1) aplicată la diluție infinită rezultă :

$$(\Delta G^E)_i^\circ = \frac{2,3 RA_{ij}}{T^{n_i+1}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{(\Delta G^E)_i^\circ}{RT} \right]_P = -2,3 n_i \frac{A_{ij}}{T^{n_i+1}} = - \frac{(\Delta H^E)_i^\circ}{RT^2} \quad (7)$$

Exponentii n_i , care au semnificația fizică a raportului dintre căldura de amestecare și excesul de energie liberă molară la diluție infinită, se obțin prin eliminarea parametrilor A_{ij} , din relațiile (5) și (7), scrise fiecare pentru temperaturile respective, după logaritmare :

$$u_i = \frac{\log \log(\gamma_i^\circ)_{T_1} - \log \log(\gamma_i^\circ)_{T_2}}{\log T_2 - \log T_1} = \frac{[\log(\Delta H^E)_i^\circ]_{T_1} - [\log(\Delta H^E)_i^\circ]_{T_2}}{\log T_2 - \log T_1} + 1 \quad (8)$$

După cum au demonstrat Fried și Liebermann [2] în 1972 în concordanță cu rezultatele anterioare publicate de Kuhn și Massini [3] (1950), în cazul multor sisteme formate din hidrocarburi, n_i are valori cuprinse între 1,45 și 2,35, valoarea medie fiind 2.

Utilizînd metoda prezentată pe scurt, mai sus, s-au obținut din entalpii de amestecare, coeficienții de activitate la diluție infinită, care sînt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

Valorile coeficienților de activitate la diluție infinită

Sistemul	benzen-ciclohexan		benzen-metilciclopentan	
t°C	25	35	25	35
n_1	2,3		1,6	
n_2	2,2		1,51	
$\log \gamma_1$	0,375	0,363	0,343	0,385
$\log \gamma_2$	0,289	0,369	0,236	0,345

Valorile coeficienților de activitate la diluție infinită prezentați în tabelul 1, obținuți printr-o metodă indirectă [4], calorimetrică sînt ușor mai mari decît valorile obținute printr-o metodă directă de măsurare a echilibrului lichid-vapori.

2. Calcularea contribuției configuraționale a coeficienților de activitate la diluție infinită utilizînd modelul evasirețelar

O ipoteză a teoriei quasi-rețelare este aceea a separării coeficientului de activitate într-o parte configurațională și o parte interacțională.

$$\log \gamma_i = \log \gamma_i (\text{config.}) + \log \gamma_i (\text{interacț.}) \quad (9)$$

Contribuția configurațională rezultă din efectele statistice referitoare la diferențele între mărimea moleculelor hidrocarburilor respective.

Contribuția configurațională se calculează cu ecuația amestecurilor atermice :

$$\log \gamma_1 (\text{config.}) = \log \left(\frac{1 - \Phi_2}{x_1} \right) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \Phi_2 \cdot \frac{1}{2,303} \quad (10)$$

a cărei expresie la diluție infinită devine :

$$\log \gamma_1^\infty (\text{config.}) = \log \left(\frac{1}{r} \right) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \cdot \frac{1}{2,303} \quad (11)$$

Parametrul r care intervine în relațiile (10) și (11), reprezintă raportul volumelor molare ale celor doi componenți ai amestecurilor.

Pentru calculul volumelor molare s-a utilizat ecuația Rackett modificată :

$$V = V_{\text{ref}} \cdot Z_c^{(1-T_r)^x} \quad (12)$$

unde : z_c este compresibilitatea critică ($z_c = 0,29056 - 0,08775 \omega$) T_r — temperatura redusă ; v_{ref} — volum de referință ; x — un exponent.

Volumul de referință [5] și exponentul x se calculează din două valori ale volumelor molare v_1 și v_2 determinate la temperaturile T_1 și T_2 rezolvind sistemul de două ecuații cu două necunoscute ce se obține prin substituirea acestor valori în ecuația (12).

Volumele molare experimentale utilizate și parametrii în ecuația Rackett modificată (12) sînt indicați în tabelul 2.

Tabelul 2

Volumele molare și parametrii în ecuația Rackett modificată (2)

Substanța	Valori experim utilizate		Parametrii din ecuația Rackett modificată			
	°K	V (ml/mol)	T_c (°K)	Z_c —	v_{ref} (ml/mol)	x
Benzen	298,41	89,434	516,66	0,27025	250,21	0,31055
	420,21	91,903				
Ciclohexan	373,16	120,027	553,16	0,27223	311,22	0,27777
	473,16	145,598				
Metilciclopentan	273,15	109,67	532,8	0,27029	322,128	0,27
	303,15	113,810				

Contribuția configurațională la coeficientul de activitate la diluție infinită precum și raportul r al volumelor molare sînt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

Coeficienții de activitate la diluție infinită, parametrii de interacție $\chi/2,303$ și raportul r

Sistemul	T°K	r	$\lg \gamma_1^\infty$	$\lg \gamma_1^\infty$ (config.)	$\chi/2,303$
ciclohexan (1)— benzen(2)	298	1,21899	0,2890	—0,00802	0,2970
	308	1,21814	0,3689	—0,00794	0,3768
Metilciclopentan(1) benzen(2)	298	1,26280	0,2360	—0,01090	0,2470
	308	1,26277	0,3453	—0,34530	0,3562

Contribuțiile configuraționale, interacționale la coeficientul de activitate, γ_i , calculate cu ecuațiile (10) și (13) sînt, pentru cele două sisteme studiate, benzen-ciclohexan și benzen-metilciclopentan, indicate în tabelele 4 și 5.

Reprezentarea grafică a variației coeficienților de activitate cu compoziția este redată în figurile 1 și 2.

Tabelul 4

Contribuțiile $\log \gamma_1$ (config.) și $\log \gamma_1$ (interact.) în sistemul ciclohexan (1) — benzen (2)

T°K	Φ_2	x_1	$\log \gamma_1$ (config)	$\log \gamma_1$ (interact.)	$\log \gamma_1$
298	1	0	0,00802	0,29700	0,28900
	0,91646	0,1	-0,00664	0,24945	0,24280
	0,73988	0,3	-0,00428	0,16258	0,15737
	0,54930	0,5	-0,00228	0,08960	0,08734
	0,34315	0,7	-0,00864	0,03497	0,03411
	0,11929	0,9	-0,00103	0,00423	0,00413
	0	1	0	0	0
308	0	0	-0,00794	0,3768	0,36890
	0,91641	0,1	-0,00659	0,31644	0,30985
	0,73974	0,3	-0,00419	0,20619	0,20200
	0,54917	0,5	-0,00226	0,11364	0,11138
	0,34299	0,7	-0,00859	0,04433	0,04345
	0,11921	0,9	-0,00102	0,00535	0,00525
	0	1	0	0	0

Tabelul 5

Contribuțiile $\log \gamma_1$ (config.) și $\log \gamma_1$ (interact.) în sistemul metilciclopentan (1) — benzen (2)

T°K	Φ_2	x_1	$\log \gamma_1$ (config.)	$\log \gamma_1$ (interact.)	$\log \gamma_1$
298	1	0	-0,01097	0,24700	0,23600
	0,91913	0,1	-0,00916	0,20867	0,19950
	0,74661	0,3	-0,00586	0,13176	0,13182
	0,55807	0,5	-0,00318	0,07693	0,07374
	0,35115	0,7	-0,00122	0,03046	0,02923
	0,12305	0,9	-0,00014	0,00374	0,00359
	0	1	0	0	0
308	1	0	-0,01096	0,35627	0,34530
	0,91913	0,1	-0,00916	0,30098	0,29181
	0,74661	0,3	-0,00587	0,19859	0,19272
	0,55806	0,5	-0,00318	0,11095	0,10777
	0,35115	0,7	-0,00122	0,04393	0,04271
	0,12340	0,9	-0,00014	0,00539	0,00525
	0	1	0	0	0

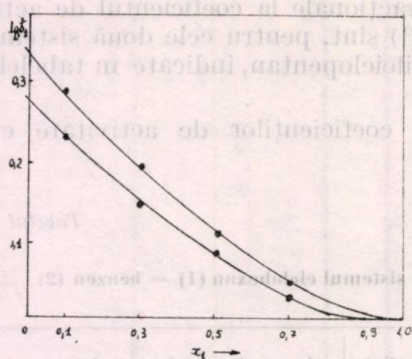


Fig. 1. Curbele de variație $\log \gamma_1$ — compoziție. Sistemul ciclohexan (1) — benzen(2).

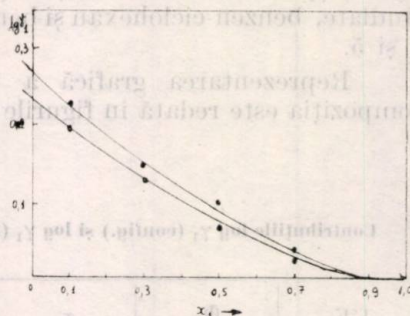


Fig. 2. Curbele de variație $\log \gamma_1$ — compoziție. Sistemul metilciclopentan (1) — benzen (2).

3. Calcularea contribuției interacționale utilizând modelul punctelor de contact și modelul segmentelor de contact

Contribuția interacțională, depinde de temperatură și de energia de interacție între moleculele hidrocarburilor componente ale amestecului.

Contribuția interacțională s-a calculat cu relația:

$$\log \gamma_1 (\text{interacț.}) = \frac{\chi}{2,303} \Phi_2^2 \quad (13)$$

care la diluție infinită devine:

$$\log \gamma_1^\infty (\text{interacț.}) = \frac{\chi}{2,303} \quad (14)$$

unde χ este parametru de interacție și depinde de energia de interacție între moleculele hidrocarburilor.

Parametrii de interacție χ , calculați pentru cele două sisteme benzen-ciclohexan și benzen-metilciclopentan, la două păriere de temperatură sînt indicați în tabelul 3.

S-a apreciat contribuția interacțională utilizînd două variante ale modelului quasi-rețelar: metoda segmentelor de contact și metoda punctelor de contact.

Literatura de specialitate cuprinde studiarea amestecurilor n -alcani + n -alcani [6] și benzen + n -alcani [7].

Pentru sistemele n -alcani + n -alcani s-a stabilit pentru parametrul de interacție χ , următoarea relație:

$$\chi = c_1(\theta_1 - \theta_2)^2 W/kT. \quad (15)$$

unde

c_1 = numărul total de segmente (puncte) de contact din molecula speciei 1.

$\theta_{1(2)}$ = fracția segmentelor (punctelor) de contact de tip final din specia 1 respectiv 2,

W = energia de interacție între fiecare tip de segment (punct) de contact.

Segmentele de contact sînt asimilate ca unități de lanț care au volume egale iar punctele de contact sînt asimilate cu atomii de hidrogen.

În cazul sistemelor n -alcani + n -alcani sînt două tipuri de segmente (puncte) de contact $-\text{CH}_3$ și >CH_2 .

Gainey și Young [7] au extins modelul punctelor și segmentelor de contact la sistemele benzen- n -alcani.

La tratarea sistemelor se presupune existența a trei tipuri de segmente (puncte de contact); (1) interacția cu molecula de benzen; (2) interacția cu gruparea metilen; (3) interacția cu grupul metil.

Parametrul de interacție χ , depinde de energia de interacție W a moleculei de benzen, cu fiecare segment din molecula hidrocarburii lineare prin intermediul relației:

$$\chi = W/kT \quad (16)$$

Este posibil să se scrie o ecuație complet generală pentru energia de interacție a amestecurilor benzen + n -alcani, pentru ambele tratări:

$$W/n_s = \theta W_{\text{final-benzen}} + (1 - \theta) W_{\text{mijlociu-benzen}} - (1 - \theta) W_{\text{mijlociu-final}} \quad (17)$$

unde

θ este fracția segmentelor (punctelor) de contact de tip final din molecula n -alcanului; n_s este numărul total de segmente (puncte) de contact din molecula de benzen iar $W_{\text{final-benzen}}$, $W_{\text{mijlociu-benzen}}$, $W_{\text{final-mijlociu}}$ sînt energiile de interacție ale segmentelor (punctelor) de contact corespunzătoare.

Pentru tratarea segmentală ecuația (17) devine:

$$\frac{(n+2)\chi}{3} + \frac{4(n-2)}{(n+2)KT} W_{\text{final-mijlociu}} = \frac{4}{KT} W_{\text{final-benzen}} + \frac{(n-2)}{KT} W_{\text{mijlociu-benzen}} \quad (18)$$

iar pentru tratarea punctelor de contact:

$$\frac{(n+1)\chi}{12} + \frac{3(n-2)}{(n+1)KT} W_{\text{final-mijlociu}} = \frac{3}{KT} W_{\text{final-benzen}} + \frac{(n-2)}{KT} W_{\text{mijlociu-benzen}} \quad (19)$$

Am încercat extinderea și în cazul sistemelor formate din hidrocarburi ciclice saturate cu benzen, presupunând că nu există nici o diferență între comportarea hidrocarburii ciclice comparativ cu hidrocarbura lineară, esența constind în stabilirea segmentelor diferite (respectiv a punctelor) de contact cu solventul.

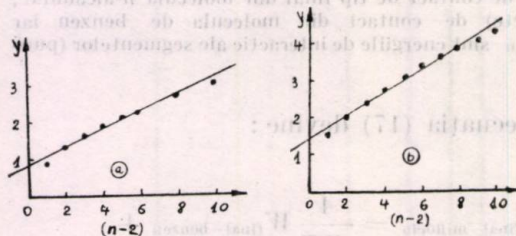
În acest sens, s-a studiat, în detaliu, sistemul benzen-metilciclopentan.

Molecula de metilciclopentan prezintă două tipuri de segmente (puncte) de contact, în cazul în care ignorăm diferența între hidrogenii >CH și >CH_2 , iar molecula de benzen are 1 tip de segment (punct) de contact $1/3$ (C_6H_6).

S-au calculat energiile de interacție între benzen și grupul final din molecula de metilciclopentan ($-\text{CH}_3$) W_{b-f} ; respectiv benzen-grupul mijlociu (>CH_2) W_{b-m} și grupul final ($-\text{CH}_3$) — grupul mijlociu (>CH_2) W_{f-m} , utilizând modelul segmentelor de contact și apoi al punctelor de contact.

Modelul segmentelor de contact

Energia de interacție W_{b-m} dintre grupul final și grupul mijlociu din molecula metilciclopentanului s-a calculat cu relația (15) de la amestecurile n -alcani + n -alcani în care $\theta_2 = 0$ iar $\theta_1 = 1/6$.



$$y = \left[\frac{(n+2)X}{3} + \frac{4(n-2)}{(n+2)KT} \chi_{f-m} \right] / 2,303$$

Fig. 3. Reprezentarea grafică a ecuației (18) funcție de $(n-2)$ în sistemul benzen-metilciclopentan (modelul segmental). a) $T=298^\circ\text{K}$; b) $T=308^\circ\text{K}$.

Pentru calcularea energiilor de interacție W_{b-f} și W_{b-m} , se reprezintă grafic partea stângă a ecuației (18) funcție de $(n-2)$; din panta dreptei care rezultă (fig. 3) se calculează $W_{\text{mijlociu-benzen}}$ iar din ordonata la origine $W_{\text{final-benzen}}$.

Energiile de interacție W_{f-m}/KT ; W_{b-m}/KT și W_{b-f}/KT sînt indicate în tabelul 6.

Tabelul 6

Energii de interacție (modelul segmental)

$T^\circ\text{K}$	W_{f-m}/KT	W_{b-f}/KT	W_{b-m}/KT
298	1,482	0,5182	0,4606
308	2,137	0,8060	0,3454

Modelul punctelor de contact.

După modelul teoretic prezentat în cazul sisremelor n -alcani + n -alcani (ecuația 15) s-a cal-

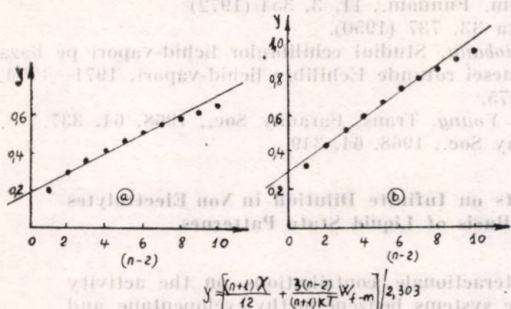


Fig. 4. Reprezentarea grafică a ecuației (19) funcție de $(n-2)$ în sistemul benzen-metilciclopentan (modelul punctelor de contact). a) $T = 298^\circ\text{K}$; b) $T = 308^\circ\text{K}$.

culat energia de interacție $W_{\text{final-mijlociu}}$, unde $\theta_1 = 3/14$ iar $\theta_2 = 0$.

Reprezentînd grafic partea stîngă a ecuației (19) funcție de $(n-2)$ se obține o dreaptă (fig. 4), din panta și ordonata căreia se calculează $W_{\text{mijlociu-benzen}}$ și $W_{\text{final-benzen}}$.

Energiile de interacție astfel calculate sînt indicate în tabelul 7.

Tabelul 7

Energii de interacție (modelul punctelor de contact)

$T^\circ\text{K}$	W_{f-m}/KT	W_{b-f}/KT	W_{b-m}/KT
298	0,3842	0,1382	0,1105
308	0,5542	0,2303	0,1660

Concluzii

Ne-am propus interpretarea cantitativă și calitativă a valorilor coeficienților de activitate la diluție infinită utilizînd două variante ale modelului quasi-rețelar: metoda punctelor de contact și metoda segmentelor de contact. S-au calculat în acest sens contribuțiile configuraționale și interacționale la coeficientul de activitate la diluție infinită.

Literatura de specialitate conține numai contribuții la studiul sistemelor binare formate din amestecuri de hidrocarburi lineare saturate sau hidrocarburi și benzen.

Am extins modelul punctelor și segmentelor de contact și în cazul amestecurilor formate din hidrocarburi ciclice saturate și benzen.

În cazul sistemului benzen-metilciclopentan, care conține gruparea $-\text{CH}_3-$ grupare finală, grefată pe ciclu, s-au obținut valori ale energiilor de interacție între segmente (puncte) de contact comparabile ca ordin de mărime cu valorile obținute de By.B.W.Gainey și C. L. Young [7], pentru amestecuri formate din n -alcani + benzen.

BIBLIOGRAFIE

1. Wohl K., Chem. Eng. Prog., 49, 218 (1953).
2. Liebermann E., V. Friedl., Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 3, 354 (1972)
3. Kuhn W., Massini P., Helv. Chim. Acta 33, 737 (1950).
4. Golhard F. A., D. Breban, M. Codrea-Ciobanu, Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces 10. Lucrările mesei rotunde Echilibre lichid-vapori, 1971—1974.
5. Golhard F. A. Echilibre lichid vapori, 1975.
6. A. J. B. Cruikshank, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 337.
7. B. W. Gainey/C. L. Young, Trans. Caraday Soc., 1968, 64, 349.

Interpretation of Actiaity Coeficients on Infinite Dilution in Non Electrolytes Binary Systemes on the Basis of Liquid State Patternes

The configurational and interactionale contributions on the activity coefficients at infinite dilution of the systems benzene-methylcyclopentane and benzene-cyclohexane were calculated using the quasi-lattice model and the points of contacts and the segments of contacts model.

Was extended this model in the case of the systems which contain the cycle molecules, obtaining good results.

Energii de interacție (modelul punctelor de contact)

T-K	W_{12}/KT	W_{13}/KT	W_{23}/KT
308	0,2812	0,1382	0,1105
308	0,2212	0,2303	0,1850

Concluzii

Ne-am propus interpretarea cantitativă și calitativă a valorilor coeficientilor de activitate la diluție infinită utilizând două variante ale modelului punctelor de contact: metoda punctelor de contact și metoda segmentelor de contact. S-au calculat în acest sens contribuțiile configurationalale și interacționale la coeficientul de activitate la diluție infinită.

Literatură de specialitate conține numai contribuții la studiul sistemelor binare formate din amestecuri de hidrocarburi liniare saturate sau hidrocarburi și benzen.

Așa că modelul punctelor de contact și segmentelor de contact și în cazul amestecurilor formate din hidrocarburi ciclice saturate și benzen.

În cazul sistemului benzen-metilciclopentan, care conține gruparea $-CH_2-$ grupate finală, grafică de ciclu, s-au obținut valori ale energiilor de interacție între segmente (puncte) de contact comparabile cu cele obținute în valorile obținute de B. W. Gainey și C. L. Young [7] pentru amestecuri formate din n-alcani + benzen.

C.Z. 541.6.6:547.539.211.2

**ELECTRONIC STRUCTURE OF THE CHLORO-BENZENES
IN CONNECTION WITH THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY***

MIHAELA HILLEBRAND, V. EM. SAHINI, ELENA VOLANSCHI

An explanation for the toxicity of some chloro-benzenes is attempted, on the basis of the correlations obtained between the chemical reactivity indexes (i.e.m.o., charge densities, superdelocalizabilities) and the lethal dosis expressed as pLD_{50} . A higher probability of the electrostatic interactions in comparison to those of a frontier controlled type is concluded for the toxic action of the chloro-benzenes.

The idea of correlation between the biological activity and the electronic structure was applied to different classes of drugs with encouraging results [1, 2]. The correlations found concern either energetical factors, as the energies of the highest occupied or/and lowest empty molecular orbital, or chemical reactivity indexes, as charge densities, frontier electron density and superdelocalizability. Beside these attempts, a perturbation treatment of the interaction of drugs and receptors including both energetical and reactivity indexes was given by Cammarata [3].

In the frame of this model, two limiting cases of interaction are considered, frontier controlled and charge-controlled cases, leading to two different dependences of the biological activity on the electronic structure.

In this paper we tried to extend the idea of correlation between electronic structure and biological effect to the toxicity of the chloro-benzenes, the role of which in producing professional diseases is well known. Unfortunately, few reliable data concerning the toxicity of chloro-benzenes are available in literature and this fact reduces the statistical meaning of the eventual correlations, making impossible a prediction of the biological activity of other compounds in the same class on the basis of their electronic structure.

Some studies on the electronic structure of the chloro-benzenes are found in the literature [4, 5] but none of them covers all the isomers or electronic properties with the same parameters. Therefore, semiempirical M. O. calculations were carried out in the frame of the Pariser-Parr-Pople method [6, 7]. To allow for the effect of the σ -electrons, we followed the indication of Pullman [8], that a good approximation of the total atomic charges is obtained adding to the S.C.F. or Huckel π -electron charges, the σ charges calculated by the Del Re method [9]. All the parameters,

* Manuscript received 27 June 1977

geometrical and electrical used in the calculation are contained in Table 1.

σ , π and geometrical parameters

Table 1

π — Huckel	$h_X = 2.2$	$k_{CX} = 0.9$	
π — SCF — PPP (eV)	$I_{Cl} = -23.80$; $I_C = -11.16$;	$\gamma_{CCl} = 10.79$; $\gamma_{CC} = 11.13$;	$\beta_{CCl} = -2.15$ $\beta_{CC} = -2.39$
[8,10] σ	$\delta_{Cl}^0 = 0.35$; $\delta^0 = 0.12$;	$\gamma_{CCl} = 0.20$; $\gamma_{CC} = 0.10$;	$\gamma_{ClC} = 0.40$; $\gamma_{CCl} = 0.60$ $\gamma_{CH} = 0.30$; $\gamma_{HC} = 0.40$; $\gamma_{CC} = \gamma_{CH} = 1.00$
Geometry	$r_{CCl} = 1.70\text{\AA}$	$r_{CC} = 1.40\text{\AA}$	$\angle CICC = 120^\circ$

Configurational interaction was also used, taking into account 15 monoexcited configurations.

Results and discussion

The π -electron levels, electronic transitions, charge distributions in the ground and excited states and reactivity indexes were calculated using the parameters in Table 1. The results account well for the experimental electronic transitions and dipol moments. In the followings only those theoretical results which are expected to correlate with the toxicity indexes will be reported, that is the energy of the lowest empty molecular orbital (l.e.m.o.) and the charge distributions.

As toxicity index, the letal dosis in mg/kg for rats, oral administration (LD_{50}) was used [11].

a) Energy of the l.e.m.o.

The possibility of a dependence l.e.m.o.-toxicity was suggested by Pederson and Carlson [12], who assigned the capacity of hexachlorobenzene to bring about the disease Cutaneous Porphyrria to the formation of a CT-complex with some porphyrine compounds in the heme biosynthetic pathway of the liver. Our S.C.F. l.e.m.o. values account well for the increase in the electronic afinity of the chloro-benzenes with the number of the chlorine atoms, (fig. 1), but the attempt to correlate them with the LD_{50} values failed. The explanation resides in the fact that the dependence of the toxicity itself as represented by $\log 1/LD_{50}$, (pLD_{50}), on the number of chlorine atoms is not linear (fig. 2).

If the relative position of the chlorine atoms is also considered, i.e. for the dichloroderivatives, an increase of the acceptor character in the order para < ortho < meta is observed. (Table 2). The same remark was

made for the trichloro-benzenes, where the greatest acceptor character was found for the 1, 3, 5-derivative, that is for the derivative with all the substituents in meta to each other.

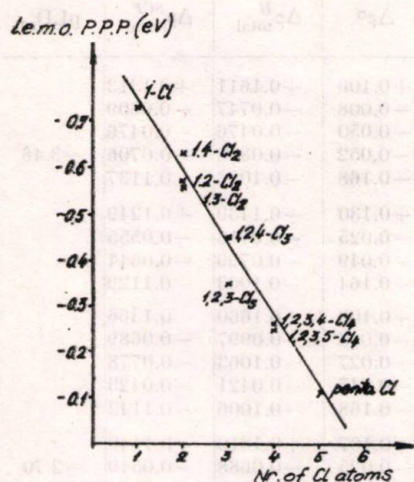


Fig. 1. Plot of the l.e.m.o. energy vs. the number of chlorine atoms.

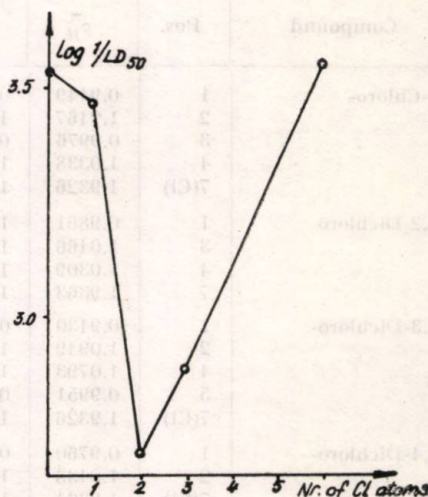


Fig. 2. Plot of the pLD₅₀ values vs. the number of chlorine atoms.

Table 2

Energy of the lowest empty molecular orbital (l.e.m.o.)

Compound	l.e.m.o. Huckel (β)	l.e.m.o.P.P.P. (eV)
1-Chloro-benzene	-1.0000	-0.7285
1,2-Dichloro-	-1.0456	-0.5649
1,3-Dichloro-	-1.0401	-0.5571
1,4-Dichloro-	-1.0000	-0.6290
1,2,3-Trichloro-	-1.1101	-0.3549
1,2,4-Trichloro-	-1.0545	-0.4498
1,3,5-Trichloro-	-1.1290	—
1,2,3,4-Tetrachloro-	-1.1157	-0.2631
1,2,3,5-Tetrachloro-	-1.1290	-0.2463
Pentachloro-	-1.1621	-0.1102
Hexachloro-	-1.2358	—

b) Charge distributions

The calculated π , σ and total net atomic charges are presented in Table 3. The inspection of the results leads to the following considerations:

- the π — charges are greater in the ortho and para positions vs. the chlorine atoms.
- a cumulative effect of the chlorine atoms is remarked, the charge in position 2 in the 1,3-substituted derivative being markedly increased as against the ortho position in monochlorobenzene.
- a decrease of the total net charge of the substituted carbon atom with the number of chlorine atoms and a slight charge variation of the chlorine total charge with the number of chlorine atoms are also apparent.

Table 3

 π , σ and total net charge densities for the chloro-benzenes

Compound	Pos.	ρ_H^π	ρ_{SCF}^π	$\Delta\rho^\sigma$	$\Delta\rho_{total}^H$	$\Delta\rho_{total}^{SCF}$	pLD ₅₀
1-Chloro-	1	0.9449	0.9747	+0.106	+0.1611	+0.1313	-3.46
	2	1.3467	1.0329	-0.008	-0.0747	-0.0609	
	3	0.9976	0.9976	-0.050	-0.0476	-0.0476	
	4	1.0338	1.0186	-0.052	-0.0858	-0.0706	
	7(Cl)	1.9326	1.9457	-0.168	-0.1066	-0.1137	
1,2-Dichloro-	1	0.9861	1.0051	+0.130	-0.1439	+0.1249	
	3	1.0466	1.0305	-0.025	-0.0716	-0.0555	
	4	1.0309	1.0154	-0.049	-0.0799	-0.0644	
	7	1.9363	1.9489	-0.164	-0.1003	-0.1129	
1,3-Dichloro-	1	0.9430	0.9724	+0.109	+0.1660	0.1366	
	2	1.0949	1.0659	-0.003	-0.0997	-0.0689	
	4	1.0793	1.0508	-0.027	-0.1063	-0.0778	
	5	0.9951	0.9953	-0.047	-0.0421	-0.0423	
	7(Cl)	1.9326	1.9462	-0.168	-0.1006	-0.1142	
1,4-Dichloro-	1	0.9760	0.9921	+0.107	+0.1310	+0.1149	-2.70
	2	1.0438	1.0299	-0.025	-0.0688	-0.0549	
	7(Cl)	1.9364	1.9481	-0.168	-0.1044	-0.1161	
1,2,3-Trichloro-	1	0.9866	1.0029	+0.133	+0.1464	+0.1301	
	2	0.0304	1.0361	+0.154	+0.1236	+0.1179	
	4	1.0773	1.0475	-0.024	-0.1013	-0.0715	
	5	1.0279	1.0124	-0.046	-0.0739	-0.0584	
	7 (Cl)	1.9367	1.9493	-0.164	-0.1007	-0.1133	
	8(Cl)	1.9405	1.9520	-0.161	-0.1015	-0.1130	
1,2,4-Trichloro-	1	1.0171	1.0221	+0.131	+0.1139	+0.1089	-2.88
	2	0.9835	1.0023	+0.133	+0.1495	+0.1307	
	3	1.0929	1.0627	-0.00	-0.0930	-0.0628	
	4	0.9734	0.9862	+0.109	+0.1356	+0.1228	
	5	1.0772	1.0474	-0.024	-0.1012	-0.0714	
	6	1.0436	1.0276	-0.022	-0.0656	-0.0492	
	7(Cl)	1.9400	1.9511	-0.164	-0.1040	-0.1151	
	8(Cl)	1.9362	1.9491	-0.164	-0.1002	-0.1131	
	9(Cl)	1.9362	1.9484	-0.168	-0.1042	-0.1164	
1,3,5-Trichloro-	1	0.9410	—	+0.112	+0.1710	—	
	2	1.1264	—	-0.002	-0.1284	—	
	7(Cl)	1.9326	—	-0.167	-0.0996	—	
1,2,3,4-Tetrachloro-	1	1.0156	1.0190	+0.133	+0.1174	+0.1140	
	2	1.0289	1.0331	+0.156	+0.1271	0.1229	
	5	1.0750	1.0443	-0.021	-0.0960	-0.0653	
	7(Cl)	1.9400	1.9513	-0.164	-0.1040	-0.1153	
	8(Cl)	1.0405	1.0523	-0.160	-0.1005	-0.1123	
1,2,3,4,5-Penta-chloro-	1	1.0132	1.0160	+0.136	0.1228	0.1200	
	2	1.0588	1.0491	+0.157	0.0982	0.1079	
	3	1.0272	1.0302	+0.159	0.1318	0.1288	
	6	1.1209	1.0757	+0.003	-0.1179	-0.0727	
	7(Cl)	1.9398	1.9515	-0.163	-0.1078	-0.1145	
	8(Cl)	1.9439	1.9542	-0.160	-0.1039	-0.1142	
	9(Cl)	1.9405	1.9525	-0.160	-0.1005	-0.1125	
1,2,3,4,5,6-Hexachloro-	1	1.0563	—	+0.160	+0.1037	—	
	7(Cl)	1.9437	—	-0.160	-0.1037	—	

Plotting the pLD_{50} values vs. the atomic charges, (Fig. 3), it can be observed that good correlations are obtained for the charge on the chlorine atoms, (a), the charge on the substituted carbon atom, (b), and the charge of the position with the greatest meta contribution from the substituent (c).

These correlations found between the pLD_{50} values and the charge densities on one side, and the lack of correlation with the l.e.m.o. values on another side, suggest that the interaction between the chloro-benzenes and the biological receptor is rather electrostatic than of a charge-transfer type.

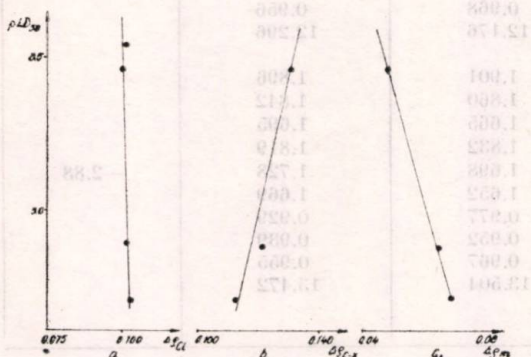


Fig. 3. Plot of the pLD_{50} values vs. the total net charges of:

- the chlorine atom.
- the substituted carbon atom.
- the position with the greatest meta contribution.

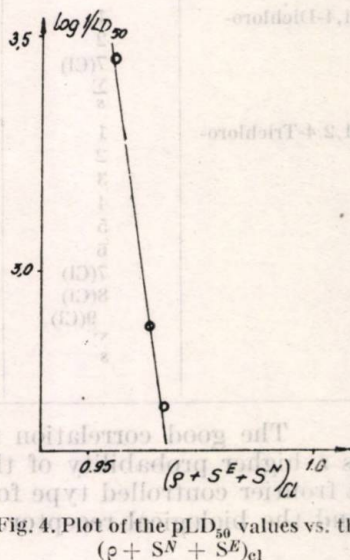


Fig. 4. Plot of the pLD_{50} values vs. the $(\rho + S^N + S^E)_{cl}$

A simplified form of the Cammarata model for the charge controlled case was also tried, taking $\nu_s = \xi_s = \xi'_s = 1$:

$$A = -\frac{1}{RT} \sum_s (\nu_s \rho_s + \xi_s S_s^N + \xi'_s S_s^E), \quad (1)$$

where for the biological activity A , we used the pLD_{50} values, the summation is extended over all atoms and ρ_s, S_s^N, S_s^E have the usual meanings in the chemical reactivity. The calculated $(\rho_s + S_s^N + S_s^E)$ values are presented in Table 4.

Plotting the calculated $\sum_s (\rho_s + S_s^N + S_s^E)$ functions in Table 4 towards the pLD_{50} values no correlation is found. If we consider that the main contribution to the interaction drug-receptor is due to the chlorine atoms and plot the $(\rho + S^N + S^E)_{cl}$ vs. pLD_{50} , the straight line in Fig. 4 is obtained.

Table 4

Function $(\rho_s + S_s^N + S_s^E)$ for the chloro benzenes				
Compound	Position	$(\rho_s^{\text{Hück}} + S_s^N + S_s^E)$	$(\rho_s^{\text{SCF}} + S_s^N + S_s^E)$	pLD ₅₀
1-Chloro-	1	1.774	1.744	-3.46
	2	1.639	1.653	
	3	1.611	1.611	
	4	1.616	1.631	
	7(Cl)	0.957	0.944	
	$\sum_s$	10.847	11.277	
1,4-Dichloro-	1	1.810	1.794	-2.70
	2	1.655	1.699	
	7(Cl)	0.968	0.956	
	$\sum_s$	12.176	12.296	
1,2,4-Trichloro-	1	1.901	1.896	-2.88
	2	1.860	1.842	
	3	1.665	1.695	
	4	1.832	1.819	
	5	1.698	1.728	
	6	1.652	1.669	
	7(Cl)	0.977	0.929	
	8(Cl)	0.952	0.939	
	9(Cl)	0.967	0.955	
	$\sum_s$	13.504	13.472	

The good correlation found underlines the upper conclusion, that is a higher probability of the electrostatic mechanism as against that of a frontier controlled type for the interaction between the chloro-benzenes and the biological receptor.

Department of Physical Chemistry
Polytechnic Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ Bukarest

REFERENCES

1. W. P. Purell, J. M. Clayton, Molecular Orbital Studies in Chemical Pharmacology, Springer Verlag-Berlin-Heidelberg-New-York (1970), pg. 145.
2. J. P. Green, Sungozong Kang, idem, pg. 105.
3. A. Cammarata, J. Med. Chem. 11, 1111, (1968).
4. A. Martin, A. Kiss, Chem Phys. Letters, 19, 104, (1973).
5. O. Chalvet, C. Leibovici, Theor. Chim. Acta, 14, 65, (1969).
6. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375, (1953).
7. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466, (1953).
8. H. Berthod, C. Giessner, Pretre, A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 8, 12 (1967).
9. G. Del Re, J. Chem. Soc. 4031, (1958).
10. B. Pullman, J. Chim. phys., 62, 942, (1965).
11. H. E. Christiansen, T. P. Luginbyht, B. F. Carrill, The Toxic Substances List, Rockfille, (1974).
12. L. G. Pederson, G. Carlson, J. Chem. Phys., 62, 2009, (1975).

Structura electronică a unor clor-benzeni corelată cu activitatea lor biologică

Se încearcă explicarea toxicității unor clor-benzeni prin structura lor electronică, pe baza corelațiilor obținute între indicii de reactivitate chimică (i.e.m.o., densități de sarcină, superdelocalizabilitate) și toxicitatea lor, exprimată prin logaritmul cu semn schimbat al dozei letale, pLD₅₀. Se conchide o probabilitate mai mare a interacțiilor de tip electrostatic față de cele cu transfer de sarcină pentru mecanismul de acțiune al clor-benzenilor.

C.Z. : 547.569.8:535.243

STUDIUL UNOR COMPLECȘI DE TIP $n - \sigma$ PRIN SPECTROFOTOMETRIE UV (I)*

CRISTINA MANDRAVEL, LUCIA NESFANTU

Din studiul spectrelor UV pentru complecșii de tip $n - \sigma$ ai I_2 cu trei diaril-seleniuri monosubstituite s-au obținut valorile constantelor de stabilitate și ale extincțiilor molare. Pentru obținerea acestor date s-a utilizat metoda de rezolvare numerică a ecuației ce conține mărimile măsurabile spectrofotometric.

Combinările elementelor bivalente din grupa a VI-a B a sistemului periodic care corespund formulei generale $R\bar{X}R'$ unde R, R' sînt radicali organici, iar $\bar{X} = O, S, Se, Te$, prezintă remarcabile calități de n -donori [1 — 2]. Dar, în timp ce proprietățile electrodonoare ale eterilor și sulfurilor sînt amplu studiate [3 — 7], informațiile despre capacitățile complexante ale seleniurilor corespunzătoare sînt mult mai puțin numeroase.

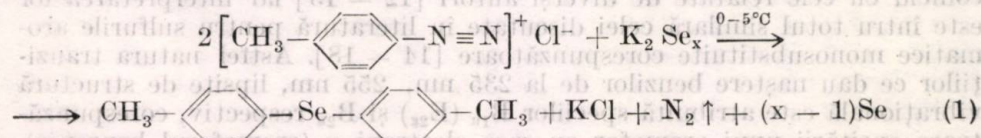
Se remarcă lucrările apărute recent (1974) ale școlii italiene a lui Santini [8, 3] și ale școlii sovietice Gurianova-Goldstein [9]. Prima grupă de cercetători studiază complecșii iodului cu diarilsulfuri mono și disubstituite și în acest context se referă și la difenilseleniură.

A doua grupă de cercetători studiază prin metodele titrării calorimetrice și spectrofotometriei UV nouă seleniuri printre care, din cele aro-matice, difenilseleniura, dibenzilseleniura și propil-fenilseleniura.

În prezenta lucrare ne-am propus compararea capacității de a forma complecși cu iodul a trei diaril-seleniuri: $(C_6H_5)_2Se$, $m-(CH_3C_6H_4)_2Se$, $p-(CH_3C_6H_4)_2Se$, utilizînd metoda spectrofotometrică.

Parte experimentală

Cele trei seleniuri studiate au fost sintetizate după metoda propusă de Schoeller [10] și perfecționată de Leicester [11], plecînd de la sarea de diazoniu a aminei corespunzătoare prin tratare cu poliseleniură alcalină, conform reacției (1), exemplificate pentru cazul di-*p*-tolilseleniurii :



* Manuscris primit la redacția la data de 27 iunie 1977

Separarea și purificarea difenil și di-*m*-tolilseleniurii, substanțe lichide în condiții normale, s-a realizat prin extracție cu cloroform și distilări la presiune normală și redusă, iar a di-*p*-tolil seleniurii, care este solidă în aceste condiții, prin extracție cu cloroform în extractor Soxhlet, apoi distilare și trei recristalizări din alcool etilic.

Constantele substanțelor utilizate ca donori sînt respectiv :

$(C_6H_5)_2Se$ $m-(CH_3C_6H_4)_2Se$ $p-(CH_3C_6H_4)_2Se$
p.f. 162°(15 mm Hg), p.f. 187°(16 mmHg), p.t. 69,5°(760 mm Hg)

iar spectrele lor în UV coincid cu cele indicate în literatură [12 — 14].

Iodul a fost purificat prin dublă sublimare.

Solventul utilizat în determinările spectrofotometrice a fost izooctan produs Riedel der Haen AG-Hanover, de puritate spectrală.

Pentru determinările spectrofotometrice s-a plecat de la niște soluții de bază, obținute prin cîntărire, care ulterior au fost diluate păstrînd, conform metodei raporturilor molare, o concentrație constantă a unuia din parteneri și variînd concentrația celuilalt. Domeniul de variație al concentrației donurilor a fost între $2 \cdot 10^{-4}$ — $20 \cdot 10^{-4}$ M. S-a lucrat la o concentrație de acceptor de $6,7 \cdot 10^{-3}$ M.

Spectrele de absorbție în UV au fost obținute la spectrofotometrele Unicam SP-500 și SPECORD UV-VIS, lucrînd în condiții de termostatare a probelor.

Rezultate și discuții

Frecvențele corespunzătoare benzilor de absorbție ce apar în spectrul donurilor puri sînt reprezentate în tabelul 1, iar alura generală a spectrului UV este dată în figura 1.

Tabelul 1

Maxime de absorbție caracteristice donurilor

Donorul	Solventul utilizat	T (K)	Conc. (mol/l)	λ (nm)
$(C_6H_5)_2Se$	izooctan	298	$2,09 \cdot 10^{-4}$	235; 255; 283
$m-(CH_3C_6H_4)_2Se$	izooctan	298	$8,35 \cdot 10^{-3}$	239; 257; 285
$p-(CH_3C_6H_4)_2Se$	izooctan	298	$7,00 \cdot 10^{-4}$	238; 256; 387

De menționat că spectrele UV ale substanțelor utilizate ca donori coincid cu cele relatate de diverși autori [12 — 13] iar interpretarea lor este întru totul similară celei discutate în literatură pentru sulfurile aromatice monosubstituite corespunzătoare [14 — 18]. Astfel natura tranzițiilor ce dau naștere benzilor de la 235 nm, 255 nm, lipsite de structură vibrațională este atribuită speciilor B_{1u} (E_{2g}) și B_{2u} respectiv, corespunzătoare excitării unui cromofor cu șase electroni π (cromoforul benzenic), în timp ce banda de la 283 nm ar fi datorată cromoforului octaelectronic $\pi_{(Se)}^8$.

Lucrînd în soluții ternare care conțin proporții variate de diari-seleniură și o concentrație constantă de iod în izooctan, am observat în fiecare din cele trei sisteme apariția unei benzi în regiunea 350 nm, unde

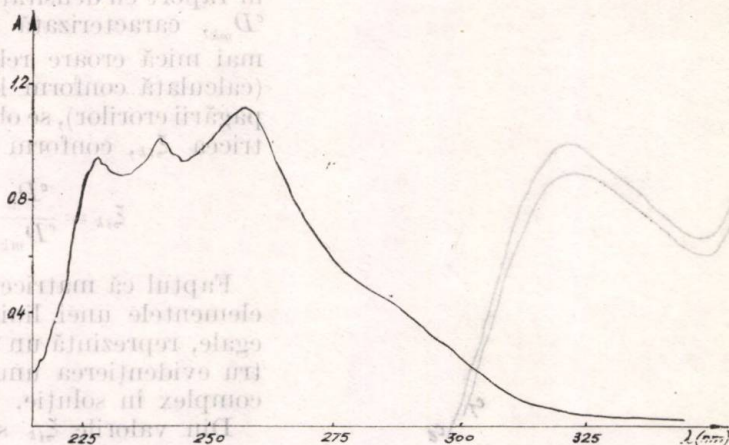


Figura 1: Spectrul UV al $m-(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Se}$ în izooctan.

nu absorb apreciazabil donorii puri, bandă care prin intensitate și alură (vezi fig. 2) corespunde caracteristicilor unei benzi de transfer de sarcină. Valorile lungimii de undă corespunzătoare maximului sînt trecute pentru cele trei sisteme studiate în tabelul 2. Măsurătorile în vederea determi-

Tabelul 2

Valorile ϵ_{max} caracteristice formării complecșilor cu transfer de sarcină (CT)

Sistemul CT	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{SeI}_2$	$m-(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{SeI}_2$	$p-(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{SeI}_2$
λ_{max} (nm)	347	350	355

nării concomitente a constantei de echilibru și a coeficientului molar de extincție au fost întreprinse pe această bandă și nu pe banda perturbată a iodului, deoarece aceasta nu a fost suficient deplasată în raport cu banda iodului liber, fapt constatat de altfel și de cercetătorii italieni [8, 3].

Deoarece s-a lucrat la concentrații comparabile ca mărime ale dono-
rului și acceptorului, nu sînt adecvate metodele de extrapolare [19], ci rezolvarea numerică a ecuației:

$$\frac{C_D C_A}{\epsilon_D} + \frac{C_D}{\epsilon^2} = \frac{1}{\epsilon K} + \frac{1}{\epsilon} \cdot (C_D + C_A) \quad (2)$$

unde:

C_D = concentrația dono-
rului

C_A = concentrația acceptorului

ϵ_D = densitatea optică la concentrația C

ϵ = coeficientul de extincție al complexului

Aceasta implică în primul rînd o corectare a valorilor eD în funcție de absorbția donatorului și acceptorului liberi pentru o serie de soluții k și de frecvențe i , obținînd matricea valorilor $^eD_{ik}$. Din aceasta prin normare

în raport cu densitatea optică $^eD_{mk}$, caracterizată prin cea mai mică eroare relativă e_{ik} (calculată conform legii propagării erorilor), se obține matricea ξ_{ik} , conform relației:

$$\xi_{ik} = \frac{^eD_{ik}}{^eD_{mk}} \quad (3)$$

Faptul că matricea ξ_{ik} are elementele unei linii practic egale, reprezintă un test pentru evidențierea unui singur complex în soluție.

Din valorile ξ_{ik} se obține pentru fiecare frecvență o valoare medie $\bar{\xi}_{ik}$ pentru toate soluțiile k . Aceasta permite în final obținerea valorii medii eD_k pentru fiecare soluție k ce este afectată de eroarea relativă h_k , numeric egală cu cea mai mică eroare e_{ik} pentru fiecare soluție.

Mărimea eD_k intră în ecuația:

$$\left(\frac{C_D C_A}{^eD} \right)_k + \frac{^eD_k}{\varepsilon^2} = \frac{1}{^eK \cdot \varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon} \cdot (C_D + C_A) \quad (4)$$

de formă generală:

$$y_k + \frac{1}{\varepsilon^2} z_k = a + b \cdot x_k \quad (5)$$

Se obțin a și b după metoda celor mai mici pătrate și în acest mod se determină valorile lui eK și $\varepsilon_{\max}$.

În tabelele 3 — 7 se prezintă datele rezultate din aplicarea metodei de rezolvare numerică a ecuației (5) pentru sistemul $m - (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se} \cdot \text{I}_2$. Din examinarea tabelului 6 reiese că este îndeplinit criteriul care confirmă existența unui singur tip de complex cu transfer de sarcină în sistem. Acest criteriu este îndeplinit și în celelalte sisteme.

Valorile corespunzătoare coeficientului molar de extincție al complexului și constantei de stabilitate pentru cele trei sisteme studiate sînt prezentate în tabelul 8. Din valorile coeficientului de extincție $\varepsilon_{\max}$ s-au

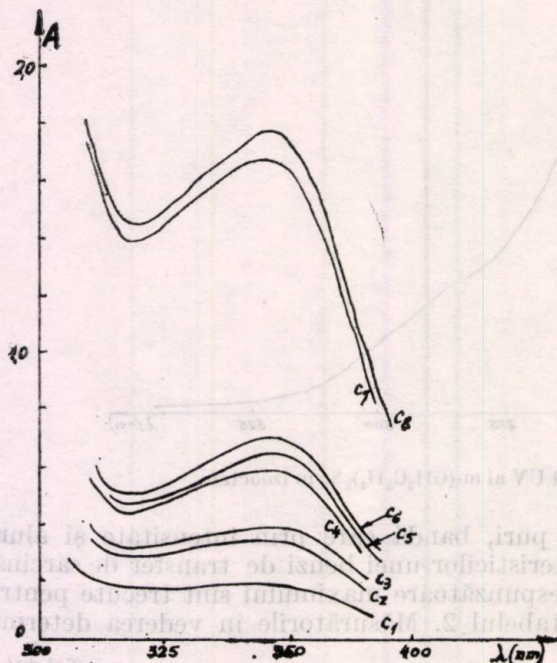


Figura 2: Banda de transfer de sarcină a complexului $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{I}_2$ în izooctan.

Tabelul 3

Densitățile optice necorectate D_{ik} și valorile ε_D și ε_A

Nr. crt.	λ (nm)	D_{i1}	D_{i2}	D_{i3}	D_{i4}	D_{i5}	D_D	D_A	ε_D	ε_A
1	330	1,30	2,24	3,30	4,20	8,80	9,00	0,16	$5 \cdot 10^2$	$0,277 \cdot 10^2$
2	334	1,34	2,30	3,40	4,40	9,20	8,88	0,12	$4,93 \cdot 10^2$	$0,208 \cdot 10^2$
3	336	1,36	2,36	3,48	4,50	9,40	8,70	0,10	$4,83 \cdot 10^2$	$0,174 \cdot 10^2$
4	340	1,38	2,40	3,60	4,62	9,74	8,28	0,08	$4,60 \cdot 10^2$	$0,138 \cdot 10^2$
5	342	1,39	2,40	3,64	4,68	9,86	8,00	0,06	$4,44 \cdot 10^2$	$0,104 \cdot 10^2$
6	347	1,40	2,44	3,70	4,76	10,00	7,40	0,04	$4,11 \cdot 10^2$	$0,069 \cdot 10^2$
7	350	1,40	2,46	3,72	4,77	10,60	7,18	0,06	$3,98 \cdot 10^2$	$0,104 \cdot 10^2$
8	354	1,38	2,40	3,65	4,76	10,00	6,76	0,00	$3,75 \cdot 10^2$	0,000
9	357	1,32	2,38	3,59	4,68	9,80	6,40	0,00	$3,55 \cdot 10^2$	0,000
10	360	1,27	2,28	3,40	4,24	9,46	5,90	0,00	$3,27 \cdot 10^2$	0,000
11	365	1,18	2,08	3,16	4,10	8,70	5,30	0,00	$2,94 \cdot 10^2$	0,000
Conc. sol. (mol/l)		$0,37 \cdot 10^{-3}$	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,76 \cdot 10^{-3}$		

Tabelul 4

Densitățile optice corectate cD_{ik}

Nr. crt.	λ (nm)	cD_{i1}	cD_{i2}	cD_{i3}	cD_{i4}	cD_{i5}
1	330	0,9605	1,720	2,641	3,341	6,841
2	334	1,0427	1,825	2,787	3,590	7,305
3	336	1,0859	1,912	2,897	3,724	7,561
4	340	1,1350	1,989	3,060	3,906	8,004
5	342	1,1707	2,020	3,136	3,998	8,202
6	347	1,2120	2,104	3,249	4,145	8,480
7	350	1,1968	2,113	3,262	4,153	9,107
8	354	1,2450	2,130	3,275	4,235	8,650
9	357	1,1920	2,124	3,235	4,183	8,522
10	360	1,1523	2,044	3,073	3,782	8,283
11	365	1,0740	1,868	2,866	3,688	7,640

Tabelul 5

Valorile erorilor relative e_{ik}

Nr. crt.	λ (nm)	e_{i1}	e_{i2}	e_{i3}	e_{i4}	e_i
1	330	0,0137	0,0132	0,0126	0,0127	0,0131
2	334	0,0130	0,0127	0,0123	0,0124	0,0128
3	336	0,0126	0,0124	0,0121	0,0122	0,0126
4	340	0,0122	0,0121	0,0118	0,0119	0,0123
5	342	0,0119	0,0119	0,0116	0,0118	0,0121
6	347	0,0116	0,0117	0,0114	0,0113	0,0115
7	350	0,0117	0,0117	0,0114	0,0115	0,0117
8	354	0,0111	0,0113	0,0112	0,0113	0,0116
9	357	0,0111	0,0112	0,0115	0,0112	0,0116
10	360	0,0115	0,0112	0,0111	0,0112	0,0115
11	365	0,0110	0,0111	0,0110	0,0111	0,0114

Tabelul 6

Mărimile ξ_{ik}

Nr. crt.	λ (nm)	ξ_{i1}	ξ_{i2}	ξ_{i3}	ξ_{i4}	ξ_{i5}	$\bar{\xi}_i$
1	330	0,894	0,931	0,921	0,906	0,895	0,909
2	334	0,970	0,972	0,973	0,977	0,956	0,969
3	336	1,011	1,023	1,010	1,009	0,989	1,008
4	340	1,056	1,064	1,067	1,059	1,047	1,058
5	342	1,090	1,081	1,094	1,084	1,073	1,084
6	347	1,128	1,126	1,133	1,124	1,109	1,124
7	350	1,114	1,141	1,138	1,126	1,192	1,140
8	354	1,159	1,140	1,142	1,148	1,132	1,144
9	357	1,109	1,137	1,128	1,134	1,115	1,124
10	360	1,073	1,094	1,072	1,025	1,084	1,069
11	365	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabelul 7

Valorile c_{Dmk}

Nr. crt.	λ (nm)	c_{Dm1}	c_{Dm2}	c_{Dm3}	c_{Dm4}	c_{Dm5}
1	330	1,056	1,892	2,905	3,675	7,525
2	334	1,076	1,883	2,876	3,704	7,538
3	336	1,077	1,896	2,874	2,694	7,500
4	340	1,072	1,870	2,892	3,692	7,565
5	342	1,080	1,863	2,892	3,688	7,566
6	347	1,078	1,872	2,890	3,687	7,544
7	350	1,049	1,853	2,861	3,643	7,988
8	354	1,088	1,861	2,862	3,702	7,651
9	360	1,060	1,889	2,878	3,271	7,582
10	360	1,078	1,912	2,874	3,364	7,749
11	365	1,074	1,868	2,866	3,688	7,640

Tabelul 8

Valorile $\varepsilon_{\max}$, c_K și f_{opt} obținute în cazul celor trei complexe cu transfer de sarcină

Sistemul CT	$\varepsilon_{\max}$	c_K	f_{opt}	T(K)
$(C H_5)_2Se \cdot I_2$	$1,292 \cdot 10^4$	27,72	0,594	298
$m-(CH_3C_6H_4)_2Se \cdot I_2$	$3,012 \cdot 10^4$	32,21	1,429	298
$p-(CH_3C_6H_4)_2Se \cdot I_2$	$3,878 \cdot 10^4$	72,69	1,633	298

calculat pentru cele trei sisteme cu transfer de sarcină valorile tăriei oscilatorului ca măsură a intensității benzii:

$$f_{\text{opt}} = 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon_{\text{max}} (\tilde{\nu}_{\text{max}} - \tilde{\nu}_{\text{LE}}) \quad (6)$$

unde:

$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ = numărul de undă corespunzător maximului benzii
 $\tilde{\nu}_{\text{LE}}$ = numărul de undă corespunzător seminaștimii benzii de transfer de sarcină pe partea spre lungimi de undă mari.

Din examinarea datelor tabelului 8 reiese că stabilitatea complexilor în seria studiată crește, cum era de așteptat, fiind maximă la $p\text{-(CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeI}_2$ datorită efectului inductiv exercitat de gruparea $-\text{CH}_3$ din poziția para care favorizează formarea complexului.

Din tabelul 9, întocmit după date din literatură [6, 7], reiese că valoarea constantelor de formare ale complexilor de tranfer de sarcină cu iodul pentru seria de combinații organice analoge ale elementelor din grupa a VI-a B crește cu câte un ordin de mărime la creșterea numărului cuantic principal de la $n = 2$ la $n = 4$. Marea creștere în stabilitate a complexilor de transfer de sarcină cu seleniu în comparație cu cei cu sulf, poate fi datorată nu numai creșterii bazicității heteroatomului din puncte, ci și scăderii împiedicării sterice, datorită volumului mare al atomului de seleniu. Se observă de asemenea concordanța valorii raportate de noi pentru complexul $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot \text{I}_2$ cu datele prezentate în literatură [9] ținând seama că în determinarea noastră se utilizează un alt solvent.

Tabelul 9

Valorile c_K la complecșii cu I_2 ai donatorilor de tip Ph_2X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

Sistemul CT	c_K
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OI}_2$	0,39
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SI}_2$	3,90
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeI}_2$	26,50

Concluzii

1. Pe baza rezolvării numerice a ecuației care conține mărimile măsurabile spectrofotometric s-au obținut valorile constantelor de stabilitate și ale extincției molare pentru seria de trei complecși $n - \sigma$ studiați.

2. Valorile sînt caracterizate de precizia maximă aferentă metodei spectrofotometrice.

Catedra de chimie fizică și tehnologie electrochimică
 Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. I. L. Laguškaia, V. I. Danilova, J. Struct. Himii, *T6* (4), 591 (1965).
2. I. L. Laguškaia, Teor. Exper. Himia, *T3*, p. 312 (1966).
3. C. G. Aloisi, S. Santini, S. Sorizo, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, *70*, 1108 (1974).
4. J. D. McCulloch, J. Am. Chem. Soc., *64*, 2672 (1942).
5. J. D. McCulloch, J. Am. Chem. Soc., *79*, 1031 (1957).
6. A. N. Goldstein, E. H. Harlamova, E. N. Gurianova, J. Obș. Jimii, *38*, 1984 (1964).
7. I. G. Arzamova, E. N. Gurianova, J. Obș. Himii, *38*, 3481 (1963).
8. S. Santini, G. Reichenbach, ș.a., J. Chem. Soc. Perkin Trans II, *5*, 494 (1974).
9. A. V. Smolentev, W. Goldstein, E. N. Gurianova, Dokladi Akad. Nauk SSSR, *6*(14), 16 (1974).
10. A. Schoeller, Ber. *52*, 1517 (1919).
11. H. M. Leicester, Org. Synth. Coll., vol. 11, p. 238.
12. G. Modena, Adv. Mol. Spectr., *2*, 483 (1959).
13. L. Chirici, R. Passerini, Atti Acad. Naz. Lincei Rendiconti, *14*, 59 (1953).
14. G. Leandri, A. Mangini, R. Passerini, Gaz. Chim. Ital., *84* 4 (1954)

C.Z.: 547.539+546.92

HEXACLOROPLATINAȚI DE ONIU*

CONSTANȚA GHEORGHIU, FLORICA ZĂLARU, GHIZELA MARTINECK

În lucrare se prezintă noi complecși ai Pt(IV) de tipul $R_2[PtCl_6]$, unde $R = N$ -cetil-piridiniu, N -cetil- $\alpha(\beta,\gamma)$ -picolinu și N -cetil-2,4-lutidiniu. Compușii s-au caracterizat prin analiză chimică elementară, solubilității, determinări de spectre electronice, măsurători de conductibilitate și analiză termodiferențială.

Introducere

Este cunoscut faptul că acidul hexacloroplatinic formează săruri de oniu cu diferite baze organice. O parte din acești compuși au fost folosiți în determinarea cantitativă fie a platinei [1—3], fie a unor baze organice [2]. Ținând seama că platina din soluții reziduale este economic să fie extrasă, obținerea unor hexacloroplatinați cu solubilitate foarte scăzută și cu descompunere termică la o temperatură nu prea înaltă, care să conducă la platină metalică ar reprezenta interes în extragerea platinei.

Marta Stan și colab. [4—6] au arătat avantajul folosirii cationilor organici voluminoși în obținerea unor halogenocomplecși de oniu greu solubili. Plecând de la aceste constatări ne propunem, astfel, folosirea unor cationi organici de tipul N -cetil-piridiniu în precipitarea platinei din soluțiile de acid hexacloroplatinic sub formă de hexacloroplatinat de oniu.

Rezultate și discuții.

Tratând la rece soluția apoasă de hexacloroplatinat de amoniu cu o soluție alcoolică conținând clorura cationului organic în raport molar 1:2, la $pH = 6$, s-au obținut următorii compuși (tabelul 1), formulați pe baza analizelor chimice elementare ca săruri de oniu.

Compușii se prezintă sub formă de pulberi galbene microcristaline, greu solubile în apă, alcool, acetonă, eter și solubile în dimetilformamidă și acetonitril.

Determinările de solubilitate (tabelul 1), efectuate într-un amestec de apă și alcool 1:1, au arătat solubilități molare cu două ordine de mărime mai mici decât cea a hexacloroplatinatului de amoniu [7] ceea ce ar prezenta un avantaj în extracția platinei ca hexacloroplatinat.

Din determinările de conductibilitate (tabelul 1), rezultă că toți compușii preparați sînt electroliți 1:2 [8], ceea ce confirmă formularea de sare oniu, care le-a fost atribuită.

În același sens pot fi interpretate și spectrele electronice. Fără a exclude unele interacții anion-cation, este de așteptat să regăsim în spectrele electronice ale acestor compuși atit benzile caracteristice anionului

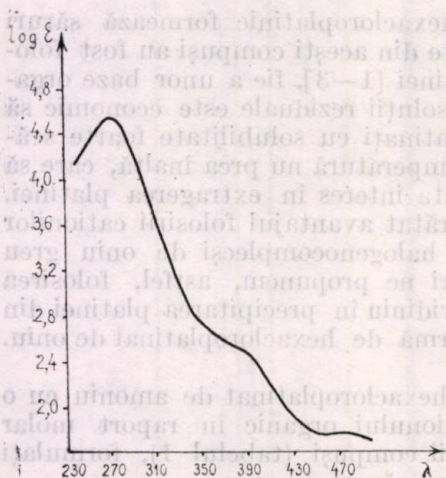
* Manuscris predat redacției la data de 21 iunie 1977

Tabelul 1

Rezultate analitice, solubilitate (moli/l) și conductibilitate molară ($\nu^{-1}\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

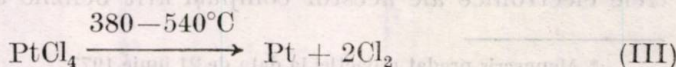
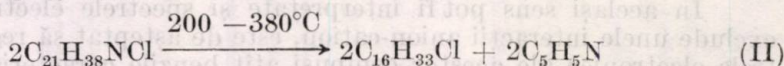
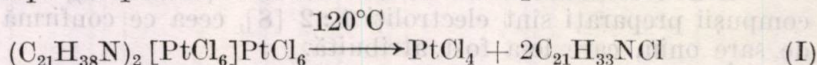
Compusul	Pt %		Cl %		Solubilitate (moli/l)	$\Lambda(\text{Y}\Omega^{-1}\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	
	Calc.	Găsit	Calc.	Găsit		Exp.	Ref. 1:2
(<i>N</i> -cetil-py) ₂ [PtCl ₆]	19,20	19,01	20,93	21,18	$3,4 \cdot 10^{-4}$	235	220–340
(<i>N</i> -cetil- α -pic) ₂ [PtCl ₆]	18,96	18,49	20,37	20,54	$3,8 \cdot 10^{-4}$		
(<i>N</i> -cetil- β -pic) ₂ [PtCl ₆]	18,69	18,53	20,37	20,57	$3,8 \cdot 10^{-4}$		
(<i>N</i> -cetil- γ -pic) ₂ [PtCl ₆]	18,69	18,81	20,37	20,60	$3,8 \cdot 10^{-4}$		
(<i>N</i> -cetil-2,4-lut) ₂ [PtCl ₆]	18,20	18,38	19,84	20,01	$8,3 \cdot 10^{-4}$	233	230–340
(NH ₄) ₂ [PtCl ₆]	—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^{-2}$		—

[PtCl₆]²⁻, cit și cele ale cationului „oniu”. După cum se vede din fig. 1 și tabelul 2, unde pentru comparație s-au trecut și maximele de absorbție ale hexacloroplatinatului de potasiu și ale piridinei, compuşii prezintă o bandă intensă și largă situată între 260 – 270 nm, care ar putea fi rezultatul suprapunerii benzii de la 225 nm proprie nucleului aromatic [9] cu banda de transfer de sarcină $L \rightarrow M$ de la 262 nm, provenind din tranziția $L_{\pi} \rightarrow \delta_{\sigma}$ [7,8].

Fig. 1. Spectrul electronic al (*N*-cetil- α -pic)₂ [PtCl₆]

De asemenea, toți compuşii prezintă banda slabă datorită unei tranziții permise de spin, de la 353nm cit și banda interzisă de spin [8] de la 453 nm, ambele ușor deplasate în funcție de natura cationului, față de maximele de absorbție ale celor două benzi din spectrul hexacloroplatinatului de potasiu. Cu aparatul folosit nu s-a putut înregistra banda de transfer de sarcină $L \rightarrow M$ din domeniul 203 – 205 nm din K₂ [PtCl₆] și nici banda de la 195 nm, proprie nucleului piridinic [9].

Pentru a caracteriza compuşii sub raportul stabilității termice s-au înregistrat derivatogramele hexacloroplatinatului de *N*-cetil-piridiniu și a clorurii de *N*-cetil-piridiniu. Curba *ADT* (fig. 2) prezintă efecte endoterme (102° C; 240° C) și efecte exoterme (300° C; 480° C). Efectul endoterm de la 120° C nu este însoțit de pierdere de greutate, în timp ce toate celelalte efecte termice sînt însoțite, fenomen ce ar putea fi interpretat prin următorul mecanism de piroliză :



Spectre electronice $\lambda(\text{nm})$

Tabelul 2

Compușul	λ_{max}	$\log \varepsilon$
(N-cetil-py) ₂ [PtCl ₆]	265	4,48
	355	2,77
	480	1,54
(N-cetil- α -pic) ₂ [PtCl ₆]	270	4,51
	370	2,99
	460	1,81
(N-cetil- β -pic) ₂ [PtCl ₆]	264	4,37
	370	2,63
(N-cetil-2,4-lut) ₂ [PtCl ₆]	270	4,59
	370	2,69
	450	0,66
K ₂ [PtCl ₆]	203	
	262	4,38
	353	2,69
	453	1,69
Py	195	
	255	

Primul efect endoterm ar corespunde topirii urmată de descompunere (I). În intervalul 200 — 380°C clorura de N-cetil-piridiniu se degradează în compuși volatili, care părăsesc sistemul (II). Într-adevăr alura curbei TG și pierderea de greutate 100% indică, pentru clorura de N-cetil-piridiniu, volatilizarea acesteia (fig. 3).

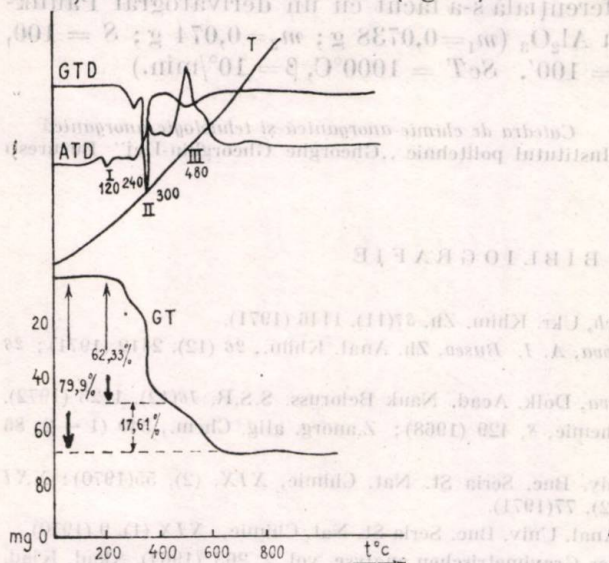


Fig. 2. Derivatograma compusului
(N-cetil-Py)₂ [PtCl₆]

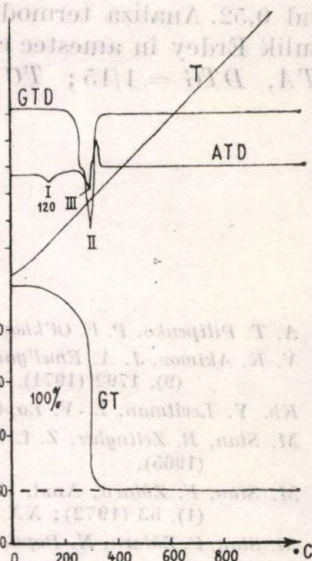


Fig. 3. Derivatograma N-cetil-PyCl

Efectul puternic exoterm (maxim 480°C) însoțit de o pierdere de greutate de 17,61% (calculat 13,95%), care ar corespunde decompunerii (III) tetraclorurei de platină în platină și clor, apare și în derivatograma hexacloroplatinatului de amoniu, în același domeniu de temperatură [7]. Există un bun acord între valoarea experimentală (79,94%) și calculată (80,80%) pentru pierderea totală în greutate cit și pentru conținutul rezidual în platină (20,06% experimental față de 19,20% calculat).

Parte experimentală

S-a folosit hexacloroplatinat de amoniu preparat după Erdey [7]. Clorura cuaternară de amoniu, RCl , unde $R = N$ -cetil- α (β , γ), picolinu și N -cetil-2,4-lutidiniu s-au sintetizat conform indicațiilor din literatură [12]. Compușii $R_2 [PtCl_6]$ s-au preparat toți în același mod, din hexacloroplatinat de amoniu și clorura cuaternară de amoniu, luate în raport molar 1 : 2. Hexacloroplatinatul de amoniu s-a dizolvat în cca. 10 ml apă și la soluția rezultată s-a adăugat, sub continuă agitare, clorura cuaternară de amoniu, dizolvată în etanol. Imediat se separă un produs cristalin, care se filtrează sub presiune redusă și se usucă la temperatura camerei. Platina s-a determinat spectrofotometric [13]. După dezagregarea substanțelor cu o soluție de KOH 20% s-a determinat în filtrat clorul, gravimetric. Solubilitatea compușilor s-a determinat într-un amestec apă-alcool la 23°C. Spectrele electronice s-au efectuat cu un spectrofotometru VSU₂ în domeniul 230 — 700 nm, în soluție de acetonitril, concentrația soluțiilor fiind 10^{-3} m. Conductibilitatea electrică molară s-a măsurat în acetonitril la 23°C cu un conductometru tip OK 102/1 Radelkis, constanta celulei fiind 0,52. Analiza termodiferențială s-a făcut cu un derivatograf Paulik-Paulik Erdey în amestec cu Al_2O_3 ($m_1=0,0738$ g; $m_2=0,074$ g; $S=100$, DTA , $DTG=1/15$; $TC=100'$, $ScT=1000^\circ C$, $\beta=10^\circ/min.$)

Catedra de chimie anorganică și tehnologie anorganică
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. A. T. Pitipenko, P. F. Ol'khovich, Ukr. Khim. Zh. 37(11), 1146 (1971).
2. V. K. Akimov, J. A. Emel'yanova, A. I. Busev, Zh. Anal. Khim., 26 (12), 2412 (1971); 26 (9), 1792 (1971).
3. Kh. Y. Levitman, L. V. Lapteva, Dokl. Acad. Nauk Beloruss. S.S.R. 16(12), 1123 (1972).
4. M. Stan, R. Zelingher, Z. f. Chemie, 8, 429 (1968); Z. anorg. allg. Chem., 340 (1 — 2) 86 (1965).
5. M. Stan, F. Zălaru, Anal. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie, XIX, (2), 55(1970); XXI (1), 53 (1972); XX (2), 77(1971).
6. M. Stan, F. Zălaru, N. Popa, Anal. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie, XIX (1), 9 (1970).
7. L. Erdey, Theorie und praxis der Gravimetrischen analyse, vol. 2, 263 (1964). Akad. Kiad. Budapest.
8. W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., vol. 7, 81 (1971).

9. R. J. L. Andon, J. D. Cox, E. F. A. Harington, *Trans. Faraday Soc.* 50, 918 (1954).
10. C. K. Jørgensen, *Chem. Scand.* 10, 518 (1956).
11. H. B. Gray, C. J. Balhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (260) (1963).
12. E. Angelescu, A. Nicolescu, Em. Bărbulescu, *Studii și cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, 2, 357 (1961).
13. G. H. Ayres, A. S. Meyer Jr., *Anal. Chem.*, 23, 299 (1951).

Hexachloroplatinates (IV) of Onium

The present paper deals with the preparation of new compounds of the type $R_2[PtCl_6]$ where R = N-cetyl-pyridinium, N-cetyl- α (β , γ)-picolinium and N-cetyl-2,4-lutidinium. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, solubilities, conductivity measurements, UV and visible spectra and thermodifferential analysis.

13. G. H. Ayres, J. S. Meyer Jr., *Anal. Chem.*, **33**, 298 (1961).
14. E. Hargrave, A. Nicoson, R. H. B. Baker, *Studia et experimentia Chim. Acad. R. P. R.*, **3**, 367 (1961).
15. H. R. Giese, C. A. Balaban, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1260 (1963).
16. C. K. Ingemann, *Chem. scand.*, **10**, 518 (1956).
17. J. E. Jordan, J. D. Cox, E. F. J. Hurlingham, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 618 (1954).

Hexachlorophthalates (II) of Guanin

The present paper deals with the preparation of new compounds of the type $H_2[PhL_2]$ where $H_2 = N$ -ethyl-pyridinium, N -ethyl- α -R. pyridinium and N -ethyl-2,4-pyridinediol. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, solubility, conductivity measurements, UV and visible spectra and thermogravimetric analysis.

INGINERIE CHIMICĂ

C.Z.: 666.97

CORRÉLATIONS ENTRE LES MODIFICATIONS STRUCTURELLES-MORPHOLOGIQUES DES CLINKERS DE CIMENT PORTLAND MINÉRALISÉS ET LEURS RÉSISTANCES MÉCANIQUES*

I. TEOREANU, I. ONEA, CECILIA HRISCU, LIANA BUCEA, RUXANDRA BĂNESCU, IRINA STAMATE

Dans le présent ouvrage on examine des clinkers minéralisés avec quelques adjuvants de type sulfatique. On met en évidence la corrélations d'entre l'effet minéralisateur et le mécanisme de leur action. Dans les conditions d'un dosage et d'un traitement thermique mis en concordance avec le mécanisme d'action des minéralisateurs, les changements structuraux — morphologiques que ceux-ci déterminent dans les clinkers ont une importance essentielle du point de vue de l'effet minéralisateur global (considéré par les résistances mécaniques).

1. L'emploi des minéralisateurs représente une voie fréquemment recherchée en même utilisée en vue de réaliser des ciment caractérisés par des résistances mécaniques supérieures. Leur emploi, en fonction de la nature et la proportion du minéralisateur ajouté et aussi de la nature du clinker, détermine, en principal, les suivants avantages :

- l'amélioration des qualités liantes du clinker, ayant comme conséquence l'accroissement des résistances mécaniques du ciment (R_m);
- une baisse de la température de clinkérisation d'environ 50 — 75°C, ayant comme effet la réduction du consum calorifique spécifique.

L'influence des minéralisateurs se manifeste dans toutes les étapes du processus de formation du clinker. Parfois ils peuvent accélérer, et en grande mesure, les processus physique-chimiques qui se déroulent en état solide. Mais leur action est remarquable surtout dans les processus qui se déploient en présence et avec la participation de la phase liquide; durant cette étape, les minéralisateurs accélèrent l'apparition de la phase liquide, ils déterminent une diminution de sa viscosité et ils intensifient les processus de diffusion des ions dans la masse fondue, avec des conséquences favorables sur la vitesse d'assimilation de l'oxide de calcium et par suite sur la composition minéralogique du clinker (à condition d'un traitement de clinkérisation en accord avec le mécanisme d'action des substances minéralisatrices).

Par suite des modifications introduites dans la vitesse d'apparition des centres de cristallisation et d'accroissement des cristaux, les minéralisateurs peuvent provoquer aussi d'importants changements structuraux-morphologiques dans les clinkers de ciments.

* Ouvrage reçu à la rédaction 21 Juillet 1977

2. En Roumanie, le sulfate de calcium est employé comme minéralisateur dans la fabrication du clinker pour des ciments caractérisés par des résistances mécaniques supérieures, depuis plusieurs années, ayant comme base les hypothèses et les travaux effectués tant à l'étranger [1 — 4] que dans notre pays, ces derniers ayant été initiés par Țițeiu [5 — 6] et puis par Teoreanu et ses collaborateurs [7 — 8].

A fin de mettre en valeur d'autres minéralisateurs de type sulfatique, tenant compte de l'efficacité de leurs actions, de leur accessibilité et de leur prix, une recherche systématique a été effectuée ces dernières années au sujet de l'action et du mécanisme de minéralisation de quelques classes de sulfates [8 — 10].

On présente en suite, les recherches effectuées sur des clinkers minéralisés, préparés partant des substances pures et qui ont eu la composition minéralogique potentielle et modulaire inscrite dans le tableau 1.

Tableau 1

L'index du clinker	Composition minéralogique, %				Composition modulaire		
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)	M_{Si}	M_{Al}	Σ_K
I	62	16	12	10	2,2	2,0	0,96
II	69	12	9	10	2,5	1,7	0,97

Pour mettre en évidence l'influence de certains microcomposants, toujours présents dans les matières premières, sur l'action des minéralisateurs, on a ajouté, aux compositions préparées avec des substances pures, des alcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ en égale proportion) 0,8; 1, 4 et 2 % (dosés dans le crû de ciment) et de l'oxide de magnésium 1,4 et 2,2 % (dosé dans le clinker).

Les minéralisateurs employés ont été : CaSO_4 (3,0; 3,5; 5,0 et 6,0 %), FeSO_4 (3,5 et 5,0 %); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,3 et 5,0 %), tous dosés dans la crû de ciment.

Les crûs de ciments, minéralisés et étalons (sans minéralisateur) ont été cuits dans un four électrique à 1.300, 1.350 et 1.420°C (durée du palier, à la température maximale, 45 minutes).

Les clinkers obtenus ont été enlevés du four à environ 1.300°C, en suite en les laissant se refroidir à l'air.

Les clinkers qui ont eu un contenu d'oxide de calcium libre sous 2,0 % ont été moulus avec 3,0 % gypse jusqu'à une finesse correspondante à un résidu de 0 % sur le tamis nr. 009.

L'effet minéralisateur global a été considérée en mesurant les modifications qui ont eu lieu dans les valeurs des résistances mécaniques des ciments, qui ont été déterminées sur des microépreuvettes du type Kühl. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

L'analyse des résultats inscrits dans ce tableau conduit aux suivantes constatations au sujet de l'influence des minéralisateurs de type sulfatique étudiés, sur les résistances mécaniques des ciments :

— il existe la possibilité de réaliser d'importantes augmentations de résistance en minéralisant le crû de ciment avec du sulfate ferreux et

Tableau 2

N°	Minéralisateurs		Miorocomposants en clinker		Température de clinkérisation (correspondant aux maximum résistances mécaniques pour le ciment), °C	Résistances mécaniques relatives (compression), après :	
	La nature du minéralisateur	La proportion du minéralisateur	MgO (en clinker)	Na ₂ O + K ₂ O (en crû de clinker)		1 j.	28 j.
1.	—	—	1,5; 2,2	0,8; 1,4; 2,0	1 350	100	100
2.	FeSO ₄	3,5	1,5; 2,2	1,4; 2,0	1 350	180	140
3.	FeSO ₄	5,0	1,5; 2,2	1,4; 2,0	1 350	165	130
4.	CaSO ₄	3,0; 3,5	1,5; 2,2	0,8; 1,4; 2,0	1 350	250	130
5.	CaSO ₄	5,0; 6,0	1,5; 2,2	0,8; 1,4	1 350	60	30
6.	CaSO ₄	5,0; 6,0	1,5; 2,2	2,0	1 350	190	110
7.	Al ₂ (SO ₄) ₃	3,3	1,5	0,8; 1,4; 2,0	1 420	115	110
8.	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,0	1,5	0,8; 1,4	1 420	38	100
9.	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,0	1,5	2,0	1 420	100	110

du sulfate de calcium et seulement une faible amélioration dans le cas de l'emploi du sulfate d'aluminium, tenant compte dans cette action de minéralisation de la composition du clinker et de la proportion du minéralisateur ;

— les accroissements des résistances mécaniques sont substantiellement grandes au terme d'un jour et moins importants à 28 jours ;

— l'augmentation de la proportion de sulfate ferreux ajouté, de 3,0 à 5,0 %, cause de petites variations dans les accroissements de résistance ;

— l'augmentation de la proportion de sulfate de calcium de 3 — 3,5 % à 5,0 — 6,0 % a une influence négative sur les résistances mécaniques, arrivent à des moindres valeurs en rapport avec le ciment étalon (sans minéralisateur), si les alcalis introduits dans le mélange brut ont été en proportion de 1,4 % ; dans le cas d'une proportion plus grande d'alcalis (2,0 %), il y a eu des augmentations de résistance même avec 5 — 6 % sulfate de calcium, mais celles-ci ont été moindres que celles obtenues avec 3 — 3,5 % sulfate de calcium.

3. L'effet des minéralisateurs de type sulfatique étudiées sur les résistances mécaniques des ciments sont en étroite corrélation avec le mécanisme de leur action [8 — 10]. Dans l'ouvrage présent on a examiné surtout la corrélation d'entre l'effet minéralisateur global (considéré par R_m) et les modifications structurales-morphologiques des clinkers respectifs (observations microscopiques). Dans les conditions d'un dosage et d'un traitement thermique mis en concordance avec le mécanisme d'action des minéralisateurs, les changements structuraux-morphologiques que ceux-ci déterminent dans les clinkers ont une importance essentielle.

Le sulfate ferreux, dans les limites étudiées, a déterminé, en général, l'obtention d'une structure caractérisée par des cristaux mieux formés et avec un degré supérieur de cristallisation, en comparaison avec la structure du ciment étalon (fig. 1 et 2).

Les processus de nucléation ont été intensifiés en constatant, en rapport avec les clinkers non minéralisés, l'apparition d'un plus grand nombre de cristaux d'alite. On a constaté, en même temps, une tendance de développement des résistances mécaniques des ciments.



Fig. 1. — Microphotographie du clinker étalon (sans minéralisateurs) cuit à 1350°C. Nicols parallèles; 200 x.

L'accroissement du pourcentage de sulfate ferreux de 3 à 5 %, en présence des alcalis et de l'oxide de magnésium, dans les limites étudiées, ne provoquent pas de changements substantiels de la texture du clinker; la dimension des cristaux d'alite croit jusqu'à tant au plus, 100 μm .

Ces observations se trouvent en bonne corrélation avec les résultats des résistances mécaniques des ciments obtenus.

Le sulfate de calcium, ajouté en proportion de 3,0 et 3,5 % a déterminé la formation d'une structure microcristalline, donc plus réactive, du clinker (en concordance avec les valeurs plus grandes des résistances

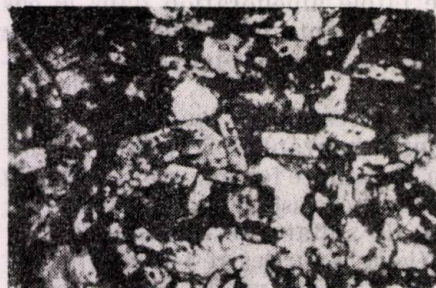


Fig. 2. — Microphotographie du clinker avec 3,5 % FeSO_4 , cuit à 1350°C. Nicols parallèles; 200x.

mécaniques obtenues avec les ciments respectifs). Les cristaux d'alite et de belite ont eu des formes bien contourées et des dimensions de 5 jusqu'à 40 μm , dans le cas de l'alite et un peu moindres dans le cas du belite (fig. 3.)

Dans les cas où la proportion de sulfate de calcium dans les mélanges bruts a été plus grande (5 et 6 %) son influence s'est manifestée dans les deux sens, en fonction de la quantité d'alcalis ajoutée. Les clinkers obtenus d'un crû contenant 1,4 % alcalis se sont caractérisés par une grande augmentation des cristaux d'alite (jusqu'à 300 μm) — fig. 4; cet effet peut-être attribué à l'accroissement de la viscosité de la phase liquide dans l'intervalle de la clinkérisation en présence d'une proportion élevée de sulfate de calcium (5 et 6 %); l'augmentation des cristaux d'alite s'est traduit par l'abaissement de leur capacité d'interaction avec l'eau (voir tabl. 2 — les valeurs des résistances mécaniques). En présence d'une

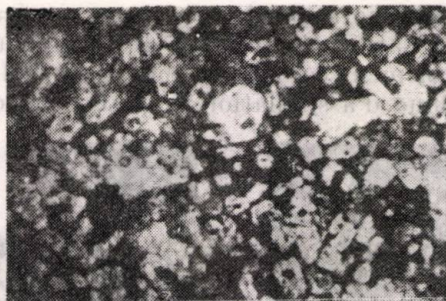


Fig. 3. — Microphotographie du clinker avec 3,5 % CaSO_4 , cuit à 1350°C . Nicols parallèles ; 200 x.

proportion élevée d'alcalis (2,0 %) on a observé au microscope optique un accroissement moins important des dimensions des cristaux d'alite (fig. 6), ce qui d'ailleurs s'est reflété aussi dans les résistances mécaniques des ciments correspondants qui sont plus grandes.



Fig. 4. — Microphotographie du clinker avec 1,4 % alcalis et 5 % CaSO_4 , cuit à 1350°C . Nicols parallèles ; 200 x.

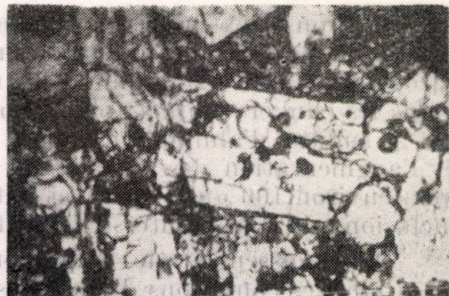


Fig. 5. — Microphotographie du clinker avec 2 % alcalis et 5 % CaSO_4 , cuit à 1350°C . Nicols parallèles ; 200x.

Dans le cas de la minéralisation avec le sulfate ferreux, on n'a pas constaté la nécessité de grandir le contenu d'alcalis en même temps que l'accroissement du contenu de sulfate ferreux de 3 à 5 %, pour obtenir une morphologie satisfaisante des minéraux de clinker et par ce fait, des résistances mécaniques plus élevées. Ce fait confirme la propriété de fondant de l'ion fer dans ce système. On peut supposer que la viscosité de la phase liquide dans l'intervalle de cristallisation se maintient dans les limites qui permettent la formation des cristaux d'alite ayant des dimensions au-dessous de $100\mu\text{m}$, même dans le cas d'une ajoutée de 5 % sulfate ferreux, sans tenir compte de la porportion d'alcalis ajoutée au crû (jusqu'à 2,0 %).

Le sulfate d'aluminium, en général, a rendu plus difficile la formation de l'alite. Aux températures de clinkérisation sous 1350°C , on a obtenu des compositions fort bélotiques (fig. 6), fait qui s'est reflété évidemment dans les faibles résistances obtenues en présence du sulfate d'aluminium ; ce résultat doit être attribué aux modifications de la stabilité de l'alte, dans le sens de sa diminutions.

Un petit effet d'amélioration des résistances mécaniques a été constaté quand la clinkérisation a eu lieu à des températures plus élevées (1.420°C), cela probablement comme suite de l'intensification des processus de diffusion et donc d'assimilation de CaO , en corrélation avec les

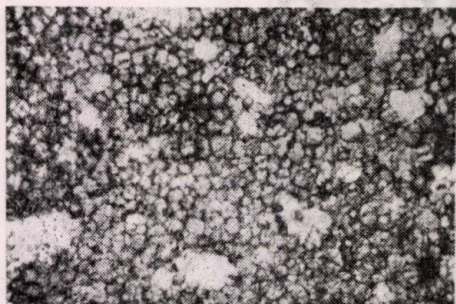


Fig. 6. — Microphotographie du clinker avec 3,3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cuit à 1350°C . Nicols parallèles ; 200 x.



Fig. 7. — Microphotographie du clinker avec 3,3% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cuit à 1420°C . Nicols parallèles ; 200 x.

modifications textuelles-morphologiques qui ont lieu surtout à des petites proportions de sulfate d'aluminium (il paraît que l'effet minéralisateur du sulfate d'aluminium est meilleur à des proportions sous 3,3 %). Dans les clinkers cuits à 1.420°C , obtenus des crûs aux quels on a ajouté 3,3 % sulfate d'aluminium, on a observé la formation notable d'alite et l'augmentation des ses cristaux dans des limites pas trop grandes (jusqu'à environ $100\text{ }\mu\text{m}$) ; ceux-ci ont présenté un aspect corrodé et des inclusions de masse intersittielle (fig. 7).

L'accroissement de la proportion de sulfate d'aluminium jusqu'à 5 % (dans les conditions d'une cuisson à 1.420°C et d'un contenu de 1,4 % alcalis dans le crû) a favorisé l'augmentation des cristaux d'alite jusqu'à des dimensions très grandes ($200 - 300\text{ }\mu\text{m}$), — fig. 8, en déterminant leur faible capacité d'interaction avec l'eau, ce qui s'est reflète aussi dans les résistances mécaniques beaucoup plus faibles que celles du ciment étalon. Si, dans les cas de la proportion élevée de sulfate d'aluminium (5 %) on a grandi, en même temps, le contenu d'alcalis dans le crû, jusqu'à 2,0 %, en créant ainsi des conditions pour que le fondu devienne plus fluide, on



Fig. 8. — Microphotographie du clinker avec 1,4 % alcalis et 5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cuit à 1420°C . Nicols parallèles ; 200x.



Fig. 9. — Microphotographie du clinker avec 2 % alcalis et 5 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cuit à 1420°C . Nicols parallèles ; 200x.

a obtenu des clinkers avec des cristaux d'alite ayant de grandes dimensions mais qui n'ont pas atteint les valeurs de ceux mentionnés antérieurement (la dimension maximum 150 μm) (fig. 9). Dans ces conditions, les résistances mécaniques des ciments correspondants ont été du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'emploi d'une proportion de 3,3 % sulfate d'aluminium (dans le crû).

4. Ayant comme base les résultats obtenus dans cette étude, on a pu conclure que la réactivité hydraulique du clinker minéralisé avec des adjuvants de type sulfatique est en corrélation directe avec les modifications structurelles-morphologiques que les minéralisateurs déterminent dans le clinker.

Une texture microcristalline, une morphologie des cristaux d'alite caractérisée par des accroissements préférentiels d'après deux directions, un état de haute défection des cristaux favorisent l'activité hydraulique des clinkers obtenus.

Pour réaliser de pareils clinkers, il s'impose, dans la pratique industrielle, une étroite corrélation entre la composition oxydique du clinker (y compris le contenu d'alcalis et l'oxyde de magnésium) et la nature et la proportion du minéralisateur utilisé. Les conditions de traitement thermique du clinker ont, de même, une grande importance.

Dans les cas étudiés, le sulfate ferreux et le sulfate de calcium se sont manifestés comme des minéralisateurs efficaces.

La chaire de technologie de silicate

Institut Polytechnique „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Bucarest
Institut de recherches de l'industrie des liants et d'amiante ciment Bucarest

BIBLIOGRAPHIE

1. Budnikov, P. P. et colab. *Silikattechnik*, 16 (10), 414 (1965).
2. Rogozina, T. A., Ahmedov, M. A., *Epitöanyag* 22, (7), 259 (1968).
3. Okorokov, S. D., *Tement* 23, (3), 5 (1957).
4. Gutt, W., Smith, M. A., *Cement Technology* 3 (5), (1972).
5. Tiliu, O. *Constr. și mater. de Constr.* 14, 193 (1962).
6. * * * La réalisation de quelques lots expérimentaux de ciment à durissement rapide R.I.M. 400, I.C.M.C. 1964.
7. Teoreanu, I. et colab. Ciment R.I.M. avec addition de sulfate de calcium dans la composition du mélange brut préparé avec des matières premières classiques et des déchets bélitiques. Contract de collaboration technique, I.P.B. — I.C.P.I.L.A. 1973.
8. Teoreanu, I. et colab. L'amélioration des qualités du clinker par l'assurance d'une certaine texture cristalline, contract I.C.P.I.L.A. — I.P.B. Juin 1974.
9. Teoreanu, I. et colab. L'amélioration des qualités du clinker par l'assurance d'une certaine texture cristalline contract I.C.P.I.L.A. — I.P.B. décembre 1974.
10. Teoreanu, I. et colab. L'établissement d'une texture cristalline optimale, en vue de l'amélioration qualitative du ciment Portland. Contract I.C.P.I.L.A. — I.P.B. 1975.

C.Z.: 547.822 546.711.73/74.48

STUDIUL EFECTELOR TERMICE ȘI AL SOLUBILITĂȚII ÎN SOLUȚII ETANOLICE ALE UNOR COMPLEXȘI METALPIRIDINICI* (NOTA III)

AURELIA DINESCU, IULIA STRUGARU, ANA MARIA LUPU, GR. TEODORESCU

S-au studiat efectele termice la încălzire prin metoda analizei termice diferențiale și s-au determinat solubilitățile în soluții etanolice pentru complexșii metalpiridinici de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ ai manganului, cobaltului, nichelului și cadmiului, ca și pentru complexșii metalpiridinici de tip $[Me^{II}Py_2](SCN)_2$ ai cuprului, zincului și cadmiului.

Soluțiile alcoolice au avut concentrații între 10 — 99,5 % etanol.

Introducere

Prezenta lucrare continuă cercetarea comportării unor complexșii metal-piridinici ai Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Cd din punctul de vedere al efectelor termice și al solubilităților în soluții alcoolice.

Sintezele complexșilor s-au realizat după metodele date de Gh. Spacu și colaboratorii [3, 4, 5, 6, 7].

Complexșii sintetizați au fost uscați în aer, iar controlul chimic al substanțelor obținute s-a făcut complexonometric sau colorimetric [8 — 12].

Substanțele solide au fost studiate în ceea ce privește efectele termice prin metoda analizei termice diferențiale cu un Derivatograph Typ OD 102 Paulik — Paulik Endry, cu o viteză de încălzire de 5°/minut.

1. Studiul efectelor termice la încălzire prin metoda analizei termice diferențiale al complexșilor tetrapiridinici de Mn, Co, Ni și Cd

a. Diagrama ATD a tetrapiridininditiocianatului de mangan

(Fig. 1a). Efectul endoterm începe să se manifeste de la temperaturi joase (30°C) accentuându-se după 60°C. Maximul de la 210°C este corespunzător complexului, $[MnPy_4](SCN)_2$, pus în evidență și de diagrama ATG [13]. Efectul endoterm dintre 250 — 300°C este legat de pierderea moleculei de Py și trecerea complexului în $Mn(SCN)_2$. În intervalul 350° — 900° are loc un efect exoterm difuz corespunzător proceselor de oxidare: iar palierul de la 960 — 1000° este corespunzător fazei MnO.

* Manuscris predat redacției la data de 4 mai 1977

b. *Diagrama ATD a tetrapiridinditiocianatului de cobalt.*

(Fig. 1b). Efectul endoterm datorat pierderii Py începe treptat în jurul temperaturii de 30°, accentuându-se cu creșterea ei. Inflexiunea de la temperatura de 120° se datorește scurtei existențe a complexului $[\text{CoPy}_2](\text{SCN})_2$, pus în evidență de diagrama ATG [13].

Efectul endoterm se accentuează o dată cu pierderea moleculelor de Py, inflexiunea din jurul temperaturii de 240° fiind datorată compusului $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Se elimină apoi treptat tiocianul până la aproximativ 750°C, eliminare însoțită de oxidări puse în evidență de efecte exoterm difuze.

Eliminarea SCN se face prin faze intermediare: CoSO_4 , iar la temperaturi peste 750° este prezent Co_3O_4 .

c. *Diagrama ATD a tetrapiridinditiocianatului de nichel* (Fig. 1c)

Diagrama ATD pune în evidență un efect endoterm care începe la temperaturi peste 50°C, efect datorat pierderii de Py. Efectul între 170 — 200°C se datorește compusului $[\text{NiPy}_2](\text{SCN})_2$. Peste 200°C se continuă degajarea Py [13].

Efectul endoterm de la 250 — 310° este legat de existența $\text{Ni}(\text{SCN})_2$. La temperaturi peste 350° coexistă NiS și NiSO_4 existența lor fiind pusă în evidență de efectele exoterm difuze înregistrate. Între 500 — 750°C, este prezent NiSO_4 , peste 900°, palierul pune în evidență NiO.

d. *Diagrama ATD a tetrapiridinditiocianatului de cadmiu* (Fig. 1d).

Efectul endoterm datorat pierderii piridinei este pus în evidență de la temperatura de 34°C și se accentuează cu creșterea temperaturii. La 145° este pus în evidență $[\text{CdPy}_2](\text{SCN})_2$; efectul endoterm de la 250° este datorat $\text{Cd}(\text{SCN})_2$.

Între 300 — 900° C sînt prezente trei faze: CdS, CdSO_4 și CdO, de prezența cărora trebuie să fie legate efectele exoterm difuze înregistrate, sulfura trece treptat în sulfat iar acesta în CdO. La temperaturi mai mari de 1 000°C începe volatilizarea CdO.

Din studiul diagramelor ATD se constată pierderea moleculelor de Py care începe la temperaturi relativ joase (30°C) însoțită de efecte endoterme, diagramele pun în evidență existența compuşilor intermediari de tip $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}_2](\text{SCN})_2$; $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}](\text{SCN})_2$; $\text{Me}^{\text{II}}(\text{SCN})_2$; $\text{Me}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, în bună concordanță cu datele studiilor de specialitate [15]. Oxidarea C, S, din SCN^- este pusă în evidență de efecte exoterm difuze la toți complecșii studiați. În final sînt prezenți oxizii respectivi.

2. Studiul solubilității complecșilor tetrapiridinici de Mn, Co, Ni și Cd, în medii de alcool etilic

Solubilitățile complecșilor: $[\text{MnPy}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$ și $[\text{CdPy}_4](\text{SCN})_2$ au fost determinate în instalația descrisă în nota I [13] urmîndu-se acelaș mod de lucru; acestea s-au urmărit în soluții etanolice de concentrații: 10 — 99,5% etanol.

Valoarea de echilibru a solubilităților a fost dată după atingerea echilibrului, acesta urmărindu-se pe o perioadă de 10 ore, pentru temperatura de 25°C.

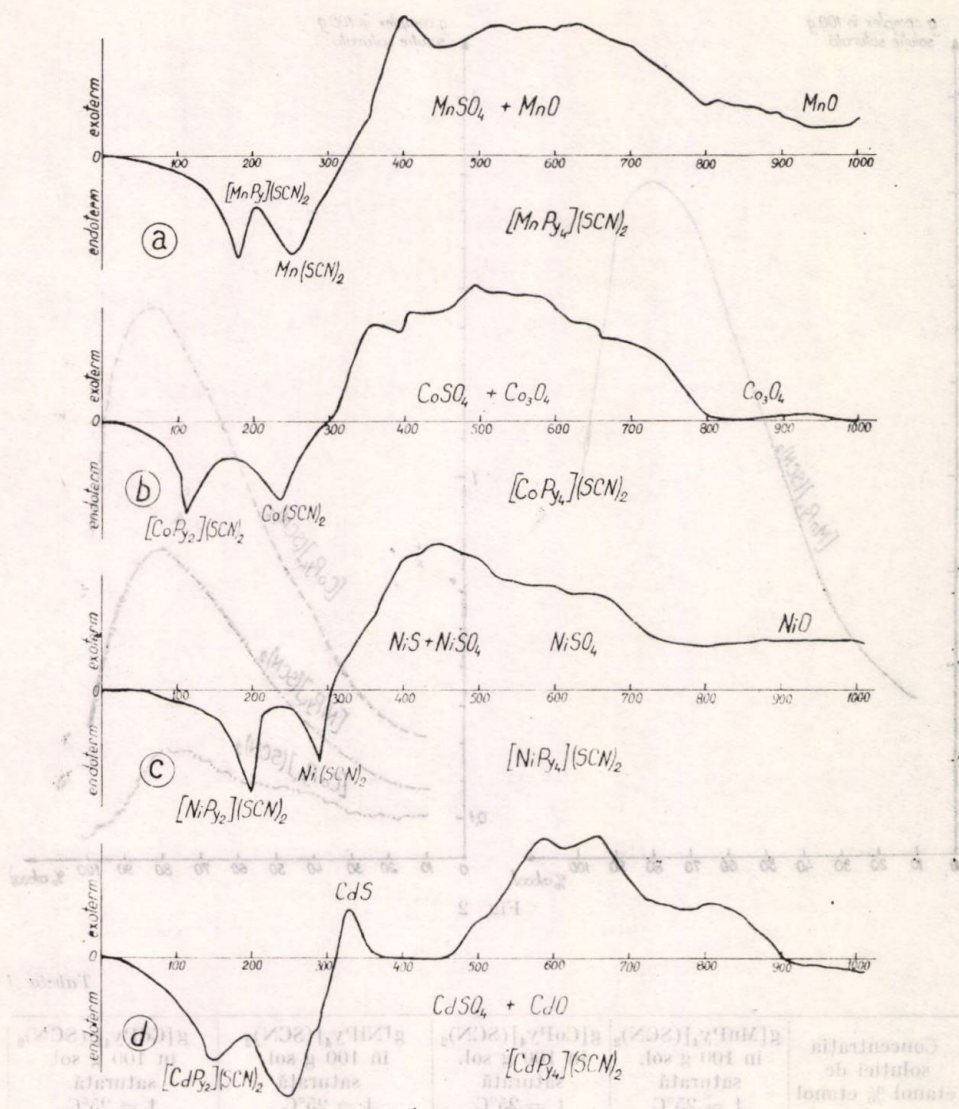


Fig. 1

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1 și diagrama din fig. 2.

Se constată pentru toți cei patru complecși, că solubilitatea în medii etanolice crește odată cu procentul de etanol. pînă la 80% alcool, solubilitatea scăzînd apoi accentuat, odată cu creșterea conținutului de etanol.

Din tabela 2 și diagrama din Fig. 2 se constată că cel mai solubil complex este cel de Mn, urmînd apoi cel de Co, Ni, cel mai puțin solubil din serie fiind cel de Cd.

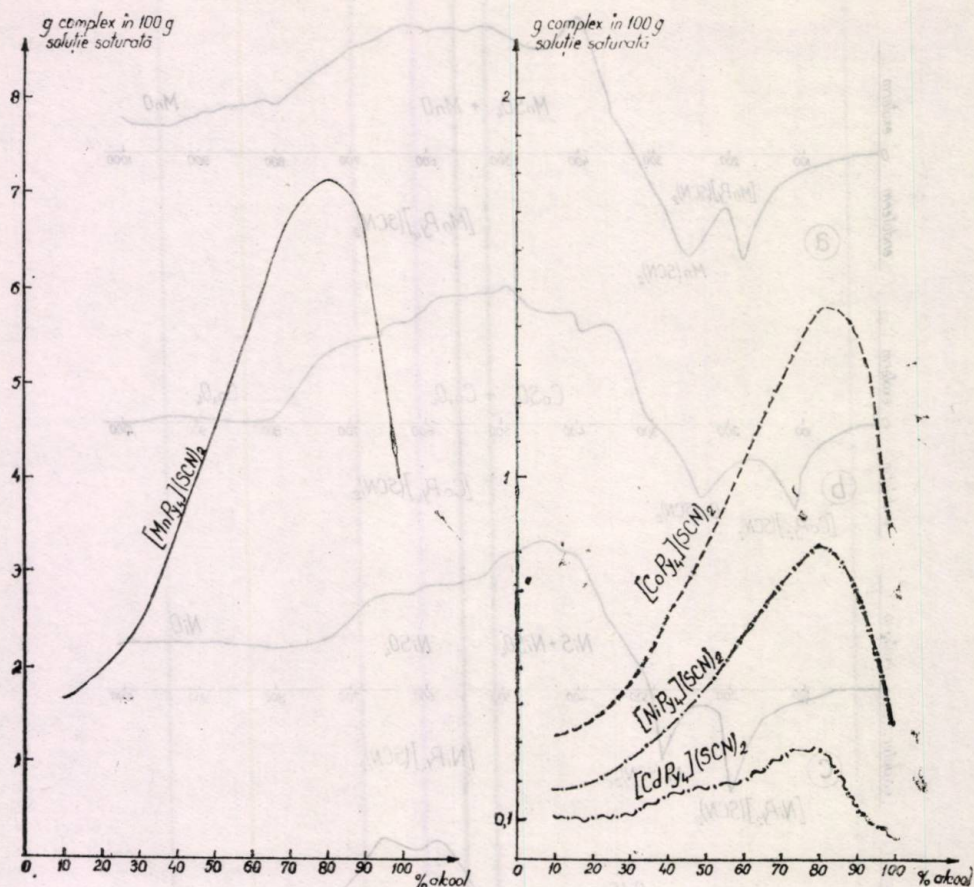


Fig 2

Tabela 1

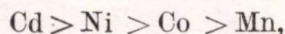
Concentrația soluției de etanol % etanol	$g[MnPy_4](SCN)_2$ in 100 g sol. saturată $t = 25^\circ C$	$g[CoPy_4](SCN)_2$ in 100 g sol. saturată $t = 25^\circ C$	$g[NiPy_4](SCN)_2$ in 100 g sol. saturată $t = 25^\circ C$	$g[CdPy_4](SCN)_2$ in 100 g sol. saturată $t = 25^\circ C$
10	1,66	0,32	0,18	0,11
20	2,02	0,35	0,20	0,11
30	2,46	0,45	0,26	0,12
40	3,48	0,65	0,34	0,17
50	4,56	0,82	0,46	0,19
60	5,54	1,05	0,60	0,21
70	6,80	1,28	0,73	0,27
80	7,15	1,45	0,82	0,28
90	6,50	1,36	0,70	0,13
99,5	4,20	0,84	0,34	0,06

În tabela 2 s-au prezentat cantitățile de Me^{II} solubilizate în 100 g soluție alcoolică din cantitatea de complex $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}_4](\text{SCN})_2$ solubilizată la echilibru

Tabela 2

% etanol în soluție	Cantitatea de Me^{II} solubilizată la saturare în 100 g soluție etanolică în g.			
	Mn din $[\text{MnPy}_4](\text{SCN})_2$	Co din $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$	Ni din $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$	Cd din $[\text{CdPy}_4](\text{SCN})_2$
10	0,1869	0,0384	0,0215	0,0227
20	0,2275	0,04196	0,0239	0,0227
30	0,2770	0,0540	0,0310	0,0247
40	0,3918	0,0779	0,0406	0,0351
50	0,5135	0,0983	0,0549	0,0392
60	0,6238	0,1259	0,0716	0,0433
70	0,7657	0,1535	0,0872	0,0557
80	0,8051	0,1739	0,0979	0,0577
90	0,7319	0,1631	0,0836	0,0268
99,5	0,4729	0,1007	0,0406	0,0123

Din datele înregistrate se constată că seria descrescătoare a stabilității complexilor de tip $[\text{Me Py}_4](\text{SCN})_2$, este :



în deplină concordanță cu considerațiile teoretice referitoare la stabilitatea combinațiilor metalelor bivalente din prima serie tranzitională, menționate de literatura de specialitate (13).

3. Studiul efectelor termice la încălzire prin metoda analizei termice diferențiale al complexilor dipiridinici de Cd, Zn, și Cu

a. *Diagrama ATD a dipiridin ditiocianatului de cadmiu* (Fig. 3a).

Efectul endoterm se manifestă pentru temperaturi superioare temperaturi de 40°C ; acest efect merge amplificându-se odată cu pierderea moleculelor de piridină. Între 200 și 300°C se pune în evidență existența și descompunerea $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (15).

Oxidarea S, C din SCN^- este însoțită de efecte difuze exoterme prezente în diagramă. Peste 1000°C , CdO se volatilizează.

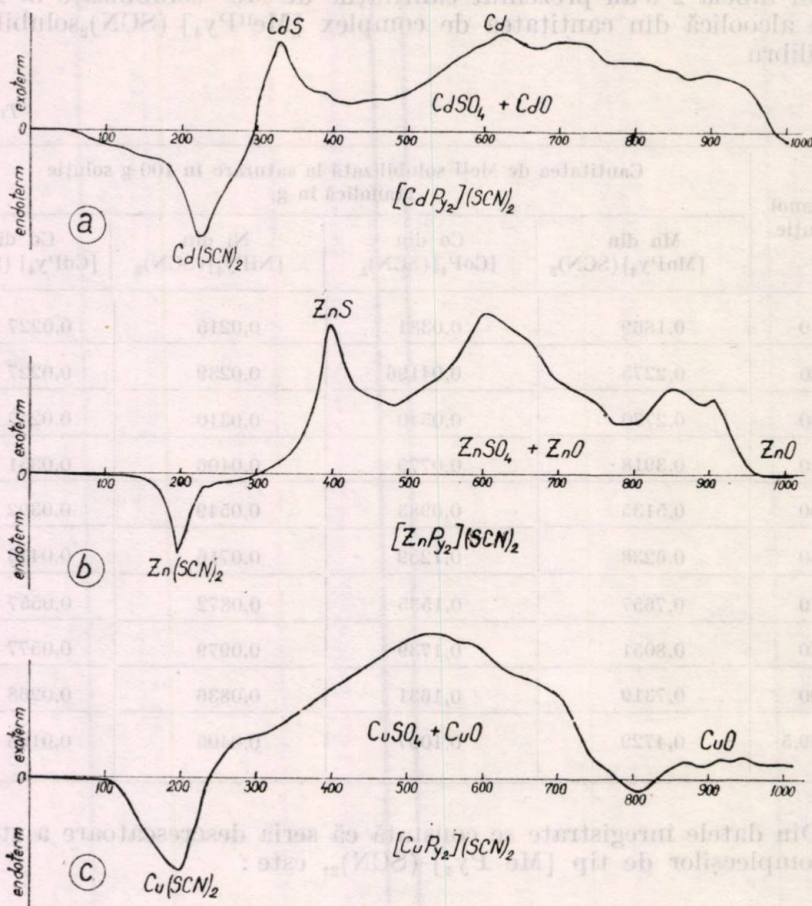


Fig. 3

b. *Diagrama ATD a dipiridinditiocianatului de zinc.* (Fig. 3b). Efectul endoterm începe să se manifeste la temperaturi mai mari de 66°C , în jurul temperaturii de 200°C se pune în evidență existența $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ (15) care se descompune până la aproximativ 300°C . Efectele exoterme difuze de la temperaturi $> 350^{\circ}\text{C}$ pune în evidență existența ZnS și între 550 și 900°C trecerea la ZnSO_4 și ZnO . Peste 900°C este prezent numai ZnO . (15).

c. *Diagrama ATD a dipiridinditiocianatului de cupru* (Fig. 3c). Efectul endoterm datorat pierderii piridinei începe să se manifeste peste 50°C .

La 200°C este pusă în evidență existența $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ (15) se remarcă apoi pierderea celor două molecule de SCN^- prin oxidarea S și C, reacții rezultate de efecte exoterme slabe între $300 - 760^{\circ}$, fiind prezent CuSO_4 iar peste 770°C fiind prezent numai CuO (15).

4. Studiul solubilității complexelor dipiridinice de Cu, Zn și Cd, în medii de alcool etilic

În mod similar s-au determinat solubilitățile complexelor $[\text{CuPy}_2](\text{SCN})_2$, $[\text{ZnPy}_2](\text{SCN})_2$ și $[\text{CdPy}_2](\text{SCN})_2$ în soluții alcoolice 10 – 99,5% alcool etilic, la temperatura de 25°C, pe un interval de timp de 10 ore, pentru a se asigura valoarea de echilibru a solubilității.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 3 și diagrama din fig. 4.

Se constată pentru acești 3 complecși că solubilitatea lor în medii alcoolice crește odată cu creșterea concentrației soluțiilor de alcool pînă la 80% alcool, solubilitatea scăzînd apoi, odată cu creșterea conținutului de alcool.

Se remarcă pentru $[\text{CuPy}_2](\text{SCN})_2$ că variațiile solubilității sînt mici în comparație cu ceilalți doi complecși din clasa $[\text{MePy}_2](\text{SCN})_2$.

În tabela 4 sînt prezentate cantitățile de Me^{II} solubilizate, în 100 g soluție saturată, în funcție de creșterea % de alcool.

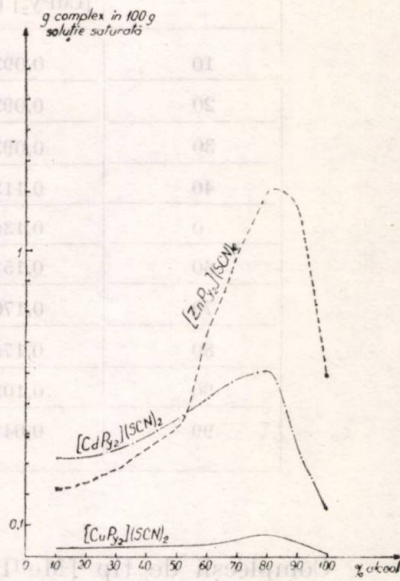


Fig. 4

Tabela 3

Concentrația soluției de etanol % etanol	g $[\text{CdPy}_2](\text{SCN})_2$ în 100 g sol. saturată, $t = 25^\circ\text{C}$.	g $[\text{ZnPy}_2](\text{SCN})$ în 100 g sol. saturată $t = 25^\circ\text{C}$	g $[\text{CuPy}_2](\text{SCN})_2$ în 100 g sol. saturată $t = 25^\circ\text{C}$
10	0,32	0,22	0,028
20	0,32	0,24	0,029
30	0,32	0,28	0,031
40	0,39	0,36	0,033
50	0,45	0,52	0,034
60	0,52	0,74	0,040
70	0,587	1,00	0,051
80	0,606	1,21	0,067
90	0,364	1,15	0,050
99,5	0,152	0,49	0,015

Tabela 4

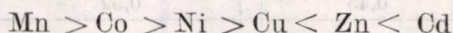
% etanol în soluție	Cantitatea de Me^{II} slubilizată la saturare în 100 g soluție etanolică, în g.		
	Cd din $[\text{CdPy}_2](\text{SCN})_2$	Zn din $[\text{ZnPy}_2](\text{SCN})_2$	Cu din $[\text{CuPy}_2](\text{SCN})_2$
10	0,0930	0,0423	0,0053
20	0,0930	0,0462	0,0055
30	0,0930	0,0539	0,0058
40	0,1133	0,0693	0,0062
50	0,1308	0,1004	0,0064
60	0,1511	0,1424	0,0075
70	0,1705	0,1924	0,0096
80	0,1760	0,2328	0,0126
90	0,1057	0,2213	0,0094
99	0,0442	0,0943	0,0028

Concluzii

Complecșii de tip $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}_4](\text{SCN})_2$ unde $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ sau Cd , ca și cei de tip $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}_2](\text{SCN})_2$ unde $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}$ sau Cd prezintă mari asemănări din punct de vedere al diagramelor ATD; efectele endoterme au început să se manifeste de la temperaturi joase (30–60°C), accentuându-se odată cu creșterea temperaturii și pierderii piridinii; se pun în evidență compușii intermediari de tip $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}_2](\text{SCN})_2$ sau $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Py}](\text{SCN})$, $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{SCN})_2] \text{Me}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$ până la produșii finali $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}(16)$. Descompunerea compușilor $\text{Me}^{\text{II}}(\text{SCN})_2$ are loc cu efecte slab exoterme datorate oxidării C și S, fenomene întâlnite la toți compușii studiați.

Din punct de vedere al solubilităților în soluții etanolice se constată creșterea solubilităților odată cu creșterea % de etanol—până la 80% etanol—urmată de o scădere bruscă pentru soluțiile etanolice foarte concentrate.

Din tabelele prezente (2 și 4) se constată că pentru soluțiile etanolice cu un % de etanol mai mare de 60% seria descrescătoare a solubilității este:



rezultate, ce se încadrează în considerentele teoretice ale literaturii de specialitate (14).

Cel mai slubil complex este cel al manganului: $[\text{MnPy}_4](\text{SCN})_2$, iar cel mai puțin solubil cel al cuprului: $[\text{CuPy}_2](\text{SCN})_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. Spacu Gh., Bul. Soc. St. Cluj. 1922 Tomm I pag. 352.
2. Spacu Gh. et J. Dick, Bul. Soc. St. Cluj 1928 Tomm IV pag. 177.
3. Spacu Gh. Dick J., Bul. Soc. St. Cluj, 1928, Tomm IV pag- 241.
4. Spacu Gh. Dick J., Bul. Soc. St. Cluj IV, 1929, p. 431.
5. Spacu Gh., Dick J., Bul. Soc. St. Cluj III 1927, p. 415.
6. Spacu Gh. Dick J., Bul. Soc. St. Cluj, III 1927 p. 420.
7. Vernwey G., În Anal. Chem. 120, 1940, p. 243.
8. Pribl R., Ed. tehnică București 1961 pag. 282, pag. 255.
9. Jewsbury A., Analyst 78 (1953) pag. 363.
10. Lileanu C., Chimie analitică cantitativă Ed. didactică și pedagogică 1961.
11. Lange's, Handbook of Chemistry. Ed. Handbook Publishers Inc. Sandusky Ohio 1944.
12. Dinescu A., Strugaru I. Săveanu E. Teodorescu Gr., Revista de Chimie 23, nr. 3, 1972, p. 137 — 144.
13. Revista de chimie, 23, nr. 7, 1972, p. 400 — 403.
14. Murgulescu I. G. Fătu D. Segal E., în J. Thermal. Anal., I, 1969 p. 97.

A Study of the Thermic Effects and of the Solubility of Some Metal Pyridinic Complexes in Ethanolic Solutions.

The complexes compounds of the type $[Me Py_4] (SCN)_2$ where $Me^{II} = Mn, Co, Ni, \text{ or } Cd$, and the complexes compounds of the type $[Me^{II} Py_2] (SCN)_2$ where $Me^{II} = Cu, Zn, \text{ or } Cd$, are by A.T.D. studied. It has been followed the solubility in ethanolic solutions at the concentrations between 10 — 99,5% ethanol, at 25 C.

CZ.: 667.676

SINTEZA 4-N-ACETIL-2,4-TOLUILENDIAMINEI ȘI A UNOR COLO- RANȚI AZOICI DE DISPERSIE DERIVAȚI*

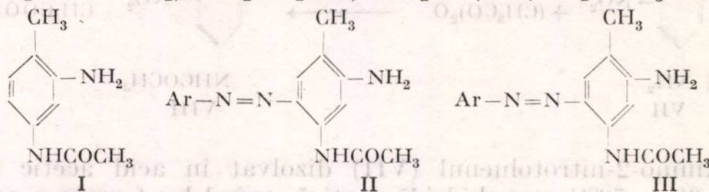
FL. URSEANU, I. FLORU, C., TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, D. ENESCU

Lucrarea descrie condițiile de sinteză a 4-N-acetil-2,4-toluilendiaminei pe bază de 4-aminotoluen, utilizat drept materie primă. Produsul obținut a servit drept componentă de cuplare pentru sinteza a opt coloranți de dispersie, aplicați pe fibre poliesterice. Sunt prezentate rezultatele analizelor efectuate cu produșii obținuți.

Realizarea prin metode accesibile a unor intermediari necesari pentru sinteze de coloranți constituie o preocupare permanentă a activității de cercetare în laborator.

În acest sens lucrarea de față prezintă rezultatele experimentale privind sinteza 4-N-acetil-2,4-toluilendiaminei (I), în scopul utilizării ei drept componentă de cuplare pentru obținerea unor coloranți azoici de dispersie (II).

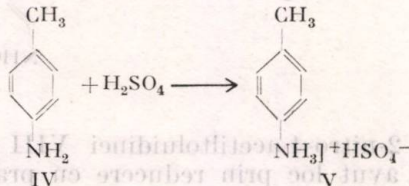
Ideia sintetizării unor astfel de coloranți are la bază prezentarea în literatură [1-4] a unor produși asemănători (III) care au și grupa amino din poziția 2 a componentei de cuplare diferit substituită ($R =$ alchil C_1-C_4 , $CH_2CH=CH_2$, CH_2CH_2OH , $CH_2CH(OH)CH_2OCH_3$ etc.)



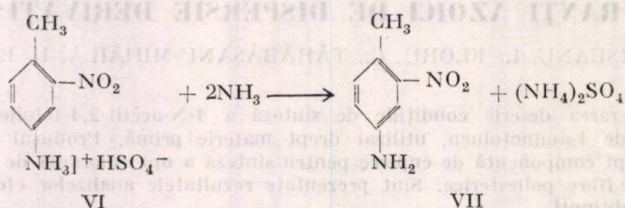
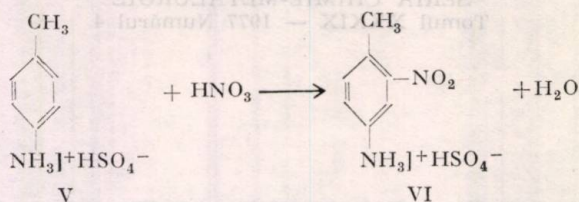
1. Sinteza 4-N-acetil-2,4-toluilendiaminei

4-N-Acetil-2,4-toluilendiamina (I) a fost obținută prin următoarea succesiune de operați, pornindu-se de la 4-aminotoluen (IV) utilizat drept materie primă:

1.1 Nitrarea 4-aminotoluenului



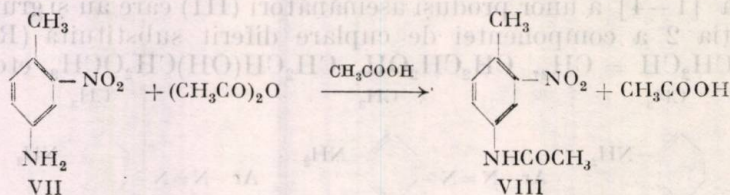
* Manuscris predat redacției la data de 1. aprilie 1977



4-Aminotoluenul (IV) s-a dizolvat în acid sulfuric concentrat (96% H_2SO_4) cu formare de sulfat (V) iar acesta s-a nitrat cu amestec sulfonitric la temperatură joasă ($-10 \dots -8^\circ\text{C}$), asemănător unui procedeu descris în literatură [5].

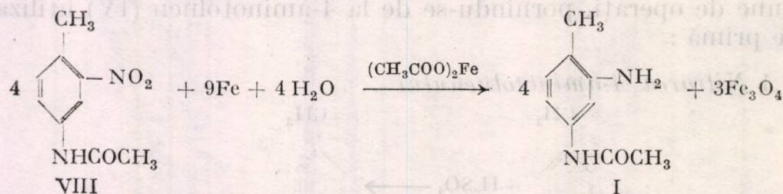
Nitroderivatul (VI) rezultat s-a tratat cu soluție NH_3 25% pentru formarea aminei libere (4-amino-2-nitrotoluenul VII)

1.2. Acetilarea 4-amino-2-nitrotoluenului



4-Amino-2-nitrotoluenul (VII) dizolvat în acid acetic glacial s-a tratat la $60 - 70^\circ\text{C}$ cu anhidridă acetică, având loc formarea acetilderivatului (VIII).

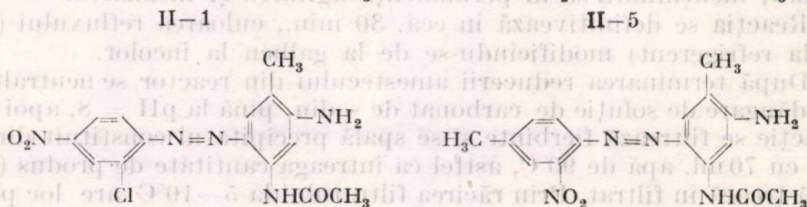
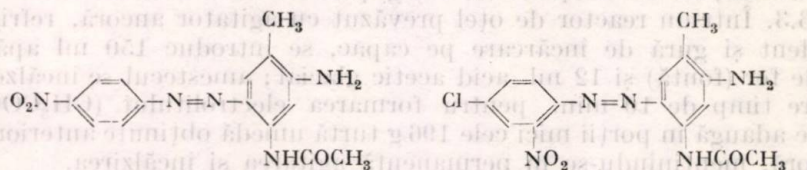
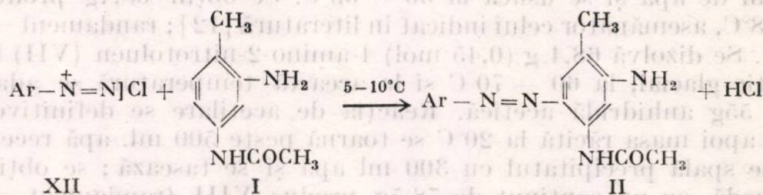
1.3. Reducerea 2-nitro-4-N-acetiltoluidinei

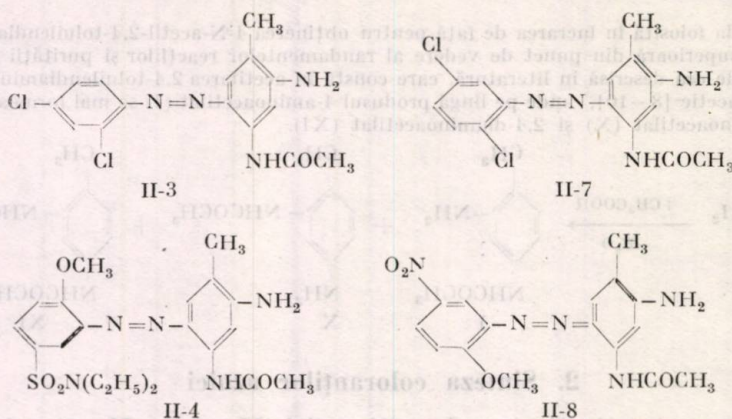


Transformarea 2-nitro-4-acetiltoluidinei VIII în 4-N-acetil-2,4-toluidindiamină (I) au avut loc prin reducere cu praf de fontă în mediu apos, la fierbere, în prezență de acetat feros drept catalizator, după procedee modificate descrise în literatură [6,7].

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \\ \text{IX} \end{array} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{+\text{CH}_3\text{COOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NHCOCH}_3) \\ | \\ \text{NHCOCH}_3 \\ \text{I} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NHCOCH}_3) \\ | \\ \text{NH}_2 \\ \text{X} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOCH}_3)_2 \\ | \\ \text{NHCOCH}_3 \\ \text{XI} \end{array}$$
$$\text{Ar-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \xrightarrow{0-5^\circ\text{C}} \text{Ar}-\overset{\oplus}{\underset{|}{\text{N}}} \equiv \text{N}] \text{Cl}^- + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

XIII XII





3. Partea experimentală

3.1. Se dizolvă 53,5 g (0,5 moli) 4-aminotoluen (IV) în 250g H₂SO₄ 96% pentru formarea sulfatului aminei (V), la o temperatură care să nu depășească 35°C și se răcește soluția obținută la -10 ... -8°C.

Se adaugă apoi încet, în cca trei ore, sub agitare și răcire, un amestec sulfonitric format din 37g HNO₃ 97% și 78H₂SO₄ 96%, astfel încât în final temperatura să ajungă doar până la -6 ... -7°C; la această temperatură se agită încă 3 ore pentru definitivarea nitrării.

Se toarnă apoi masa de reacție peste 750 g gheață, se agită 10-15 minute și se filtrează; precipitatul obținut, care conține compusul VI, se pastifică cu 500 ml. apă și se neutralizează cu soluție NH₃ 25% (cca 188g) până la pH = 7-7,5 apoi amestecul se filtrează, se spală precipitatul cu 250 ml de apă și se usucă la 50 - 60°C. Se obțin 68,4g produs VII, cu p_t=78°C, asemănător celui indicat în literatură [12]; randament = 90%.

3.2. Se dizolvă 68,4 g (0,45 mol) 4-amino-2-nitrotoluen (VII) în 130g acid acetic glacial, la 60 - 70°C și la această temperatură se adaugă în 30 min. 55g anhidridă acetică. Reacția de acetilare se definitivează în 30 min., apoi masa răcită la 20°C se toarnă peste 500 ml. apă rece, se filtrează, se spală precipitatul cu 300 ml apă și se tasează; se obțin 196g turtă umedă, cu un conținut de 78,5g produs VIII (randament = 90%)

3.3. Într-un reactor de oțel prevăzut cu agitator ancoră, refrigerent ascendent și gură de încărcare pe capac, se introduce 150 ml apă, 88g praf de fer (fontă) și 12 ml. acid acetic glacial; amestecul se încălzește la fierbere timp de 10 min. pentru formarea electrolitului (CH₃COO)₂Fe, apoi se adaugă în porții mici cele 196 g turtă umedă obținute anterior, timp de o oră, menținându-se în permanență agitarea și încălzirea.

Reacția se definitivează în cca. 30 min., culoarea refluxului (observată la refrigerent) modificându-se de la galben la incolor.

După terminarea reducerii amestecului din reactor se neutralizează, prin adăugare de soluție de carbonat de sodiu, până la pH = 8, apoi nasa de reacție se filtrează fierbinte și se spală precipitatul constituit din oxizi de fer cu 70ml. apă de 90°C, astfel ca întreaga cantitate de produs (I) format să treacă în filtrat. Prin răcirea filtratului la 5-10°C are loc precipitarea produsului (I) care se filtrează, se spală cu 100 ml apă rece și se

usucă la 80°C. Se obțin 56,4 g 4-N-acetil-2,4-toluilendiamină (I) sub formă de ace incolore, cu $p_t = 161,5^\circ\text{C}$, asemănător celui indicat în literatură [9,13] randament = 85%. Randamentul global de obținere a produsului (I) față de materia primă 4-amino-toluen (IV) este de 68,9%.

Cei opt coloranți azoici (II) au fost preparați în condiții asemănătoare, utilizându-se pentru sinteza fiecărui produs în parte 0,01 mol amină XIII și 0,01 mol componentă de cuplare. Se descrie în continuare modul general de lucru pentru obținerea coloranților respectivi, iar în final se indică cantitatea rezultată din fiecare produs în parte și randamentul de obținere a lor.

3.4. Se dizolvă la 60 — 70°C 0,01 mol de amină XIII într-o soluție formată din 20 ml apă și 6 g (5 ml) HCl 36%. În soluția de clorhidrat a aminei obținute, răcită la 0—5°C (se adaugă și 10—15 g gheață), se picură apoi sub agitare, în timp de 10—15 min, o soluție rece formată din 0,85 g NaNO_2 în 5 ml apă; sfârșitul reacției de diazotare se controlează cu hirtie iod-amidonată. Se tamponează aciditatea mediului cu $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ până la pH = 5,5—6 și se distrug micile cantități de acid azotos, în exces, cu uree. Cu soluția sării de diazoniu (XII) astfel obținută s-a trecut la sinteza coloranților (II).

3.5. Se dizolvă la 50 — 60°C, 1,64g (0,01 mol) 4-N-acetil-2,4-toluilendiamină (I) în 50g acid acetic glacial și se răcește soluția obținută la 5—10°C. Se adaugă apoi încet și sub agitare soluția sării de diazoniu (XII) pregătită anterior, tamponind pe parcurs aciditatea formată prin cuplare cu $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Definitivarea reacției are loc la 10°C, în cca 20 min, iar final masa se diluează cu un l apă, avînd loc precipitarea colorantului (II) format, care se filtrează, se spală bine precipitatul pe filtru cu apă (cca 200 ml) și se usucă la 60 — 70°C. S-au obținut următoarele cantități de coloranți: 3g II—1 ($\eta = 95,8\%$), 3,4g II—2 ($\eta = 97,8\%$), 3g II—3 ($\eta = 89\%$), 3,7g II—4 ($\eta = 85,4\%$), 3g II—5 ($\eta = 86,3\%$), 2,8g II—6 ($\eta = 85,6\%$), 2,8 g II—7 ($\eta = 83,1\%$), 3,2g II—8 ($\eta = 93,3\%$).

Coloranții astfel sintetizați au fost cromatografiați pe hirtie Whatman nr. 3, în sistem ascendent, impregnată cu 1-bromnaftalină ca soluție 10% în etanol, folosindu-se drept solvent N,N-dimetilformamida, iar ca eluent CH_3COOH 80%. Analiza cromatografică indică existența unitară a produșilor formați.

4. Analize

4.1. Analiza tinctorială

Coloranții obținuți (II) au fost vopsiți sub formă de coloranți de dispersie pe fibre poliesterice „Terom”. Mostrele vopsite prezintă următoarele culori, apreciate după C. I. Hue Chart [14]: colorantul II—1 roșu-gălbui (strălucitor); II—2 roz 49; II—3 orange-gălbui (strălucitor) 4; II—4 brun 25; II—5 brun-roșcat 26; II—6 orange-roșcat 6 — 5; II—7 orange-roșcat 6; II—8 roșu 8. În general vopsirile se remarcă prin rezistențe bune la lumină și tratamente umede, interesați din punct de vedere al nuanțelor fiind produșii: II—1, II—3, II—6.

4.2. Analiza spectrală

Coloranții sintetizați au fost purificați prin recristalizare din N, N-dimetilformamidă, apoi li s-au înregistrat spectrele de absorbție în vizibil

din N,N-dimetilformamidă cu ajutorul unui spectrofotometru Pye Unicam SP 1800, calculându-se coeficienții de extincție $\epsilon_{\max}$. Maximele de absorbție caracteristice $\lambda_{\max}$ și $\lg \epsilon_{\max}$ sînt prezentate în tabelul următor:

Colorantul	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon_{\max}$	Colorantul	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon_{\max}$
II-1	506	4,70	II-5	474	4,40
II-2	530	4,52	II-6	470	4,33
II-3	480	4,50	II-7	482	4,37
II-4	470	4,41	II-8	524	4,61

Se observă o bună concordanță între culorile văzute pe mostrele vopsite descrise mai sus și valorile maximelor de absorbție [15].

Concluzii

Obținerea 4-N-acetil-2,4-toluilendiaminei pornindu-se de la 4-aminotoluen prin succesiunea de reacții descrise în lucrare, constituie o posibilitate avantajoasă din punct de vedere al aplicabilității practice în scopul lărgirii sortimentului de intermediari necesari industriei de coloranți.

Procesele care au loc (nitrarea, acetilarea, reducerea) sînt operații care se întîlnesc în mod curent în practica tehnologiei organice. Coloranții de dispersie sintetizați pe bază de 4-N-acetil-2,4-toluilendiamină reprezintă un exemplu practic de valorificare a acesteia.

Laboratorul de tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Brevet japonez 73 63 077 (1971); Chem. Abstr. 80, 1974, p. 109827
2. * * * Brevet japonez 74 13 479 (1972); Chem. Abstr. 81, 1974, p. 38934
3. * * * Brevet japonez 74 61 476 (1972); Chem. Abstr. 82, 1975, p. 59893
4. * * * Brevet japonez 74 128 026 (1972); Chem. Abstr. 83, 1975, p. 12177
5. Saniclevici H. și Floru, L., Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 186
6. Wallach, B., Leibigs Ann. Chem., 231, p. 354
7. Jacobs, W., Heidelberger K., J. Amer. Chem. Soc., 39, 1917, p. 1463
8. Tiemann, K., Ber. dtsh. chem. Ges., 3, 1870, p. 221.
9. Schiff, G., și Ostrogovici, P., Leibigs Ann. Chem., 293, p. 371
10. Henrich, O., Ber. dtsh. chem. Ges., 55, 1922, p. 3914
11. Urseanu, F., Floru L., Soschin M., Rev. Chim., 87, nr. 8, 1976, p. 963.
12. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. Tehnică, București, 2, 1973, p. 963.
13. * * * Slovaki organiscskih soedinenii, Izdatelstvo inostranoi literaturi, 3, Moscva, 1949, p. 787
14. * * * C. I. Hue Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourist, Lowell Institute, Lowell, Massachusetts, U.S.A.
15. Nenifescu, C. D. Chimie Organică, Ed. didactică și pedagogică, București, 2, ed. 7, 1974, p. 529.

The Synthesis of 4-N-acetyl-2,4-toluilendiamine and of Some Azoic Disperse Dyes

The paper presents the conditions in which 4-N-acetyl-2,4-toluilendiamine is obtained. The compound prepared was used as starting material to obtain eight disperse dyes for polyester fibres. Results of analysis done on the synthesised dyes are also given.

C.Z. : 669.14 : 14.621.785.6

STABILIREA REGIMULUI OPTIM DE CĂLIRE PENTRU UN OȚEL RAPID CU MOLIBDEN*

MARIA RĂDULESCU, HILDEGARD NICULA, ALEXANDRA DOBRE

În vederea extinderii utilizării oțelului rapid cu Mo, marca RP5 (W 3343) cu o compoziție mai economică și rațională (6 % W și 5 % Mo) în locul oțelului scump și deficitar aliat cu 18 % W (marca RP3 W 3355), lucrarea cercetează și pune la dispoziția uzinelor constructoare de mașini date concrete privind comportarea oțelului rapid RP5 la tratamentul de călire.

Scopul și obiectivele lucrării

Se știe că în prezent pe plan mondial există tendința de înlocuire aproape totală a oțelului rapid clasic aliat cu 18 % W prin oțeluri cu compoziții mai raționale și mai economice în care W este redus la 6 % fiind compensat printr-un adaos de 5 % Mo.

Și în țara noastră au început unele acțiuni timide de înlocuire sporadică a unor grupe de scule așchietoare din oțel RP3 (18 % W) prin oțel RP5 (6 % W, 5 % Mo) în câteva uzine de construcții de mașini.

Deși comportarea în exploatare a sculelor din oțeluri RP5 este similară și, în unele privințe (tenacitatea), chiar superioară celor din oțeluri RP3, iar prețul de cost cu 30 % mai scăzut și se face economie de valută, totuși există încă o rețineră în privința asimilării sculelor din oțel RP5 explicabil prin cunoașterea insuficientă a particularităților structurale și tehnologice ale acestui oțel.

Știind că proprietățile oțelurilor rapide depind în mare măsură de încadrarea tratamentelor termice în intervale stricte de temperatură și timp de menținere, este necesară punerea la punct, în întreprinderile interesate a trece la înlocuirea oțelului RP3 prin RP5 la unor tehnologii de tratamente termice care să ducă la rezultatele scontate.

În acest sens la catedra de Metalurgie fizică a Institutului Politehnic București s-au întreprins cercetări experimentale pe bază de contract cu IMF București și IA Pitești.

Lucrarea de față prezintă rezultatele cercetărilor experimentale efectuate la IA Pitești pentru stabilirea parametrilor tehnologici ai călirii oțelului RP5, știind că în comparație cu oțelul Rp3 se obțin rezultate foarte bune numai la încadrarea temperaturii și duratei de menținere în limite foarte strânse la călire.

* Manuscris predat redacției la data de 28 iunie 1977

1. Metodica de cercetare

Experimentările s-au efectuat pe probe prelevate dintr-o singură bară de oțel Rp5 (Φ 16 mm), laminată și recoaptă provenită de la Combinatul de oțeluri aliate Tîrgoviște, avînd compoziția chimică, în % prezentată din tabelul 1.

Tabela nr. 1

Marca oțel	C	W	Mo	Cr	V
RP5	0,85	6,08	5,00	3,88	1,73

Duritatea stării inițiale a barei corespunde la 250 HB, iar microstructura reprezentată în figura 1 corespunde unui punctaj de segregatii de carburi primare în limite admise (punctaj 2) în toată secțiunea barei și unei structuri perlitice globulare a masei de bază.

Tratamentele termice — s-au aplicat în condițiile secțiilor de tratamente termice Sculărie piese auto — și — Sculărie autoturisme de la IA Pitești, în băi de săruri, cu respectarea temperaturilor de încălzire în limite de $\pm 10^\circ\text{C}$.

S-a urmărit :

1) Influența temperaturii de călire în intervalul $1170 - 1260^\circ\text{C}$ fracționat astfel :

a — $T_{\text{sub}} = 1170 - 1180^\circ\text{C}$ — temperatura de subîncălzire

b — $T_{\text{min}} = 1190 - 1200^\circ\text{C}$ — temperatura minimă de călire

c — $T_0 = 1210 - 1220^\circ\text{C}$ — temperatura optimă de călire

d — $T_{\text{max}} = 1230 - 1240^\circ\text{C}$ — temperatura maximă de călire

e — $T_{\text{sup}} = 1250 - 1260^\circ\text{C}$ — temperatura de supraîncălzire

2) Influența timpului de menținere în baia de săruri la temperatura finală de încălzire pentru călire într-un interval foarte larg de durate de menținere, cuprinde între 6S — 20S/mm, acoperind astfel recomandările diferențiate pe tipuri de scule și temperaturi date în literatură. Duratele de menținere au fost verificate pentru următoarele temperaturi :

a — $T_{\text{min}} = 1190 - 1200^\circ\text{C} - 3'38''$;
4'38''; 5'27''

b — $T_0 = 1210 - 1220^\circ\text{C} - 2'38''$;
3'38''; 4'38''

c — $T_{\text{max}} = 1230 - 1240^\circ\text{C} - 1'49''$;
2'38''; 3'38''

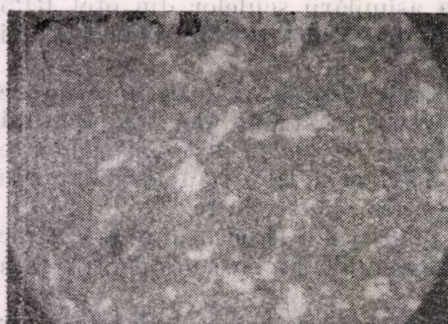


Fig. 1. Microstructura oțelului Rp5 în stare recoaptă Secțiunea transversală, HB = 250 (500 : 1)

În figura 2 este redată diagrama practică de alegere a duratei de menținere la temperatura de călire recomandată de o firmă furnizoare de oțel rapid.

3) Influența mediului de răcire asupra rezultatelor călirii s-a verificat numai, pentru temperatura optimă de călire $1\,220^{\circ}\text{C}$ (în aer, ulei și călire în trepte).

Călirea în trepte s-a făcut în baie de săruri la 540°C /menținere 5 min urmată de răcire în aer, iar celelalte regimuri de tratament au avut ca mediu de răcire — uleiul.

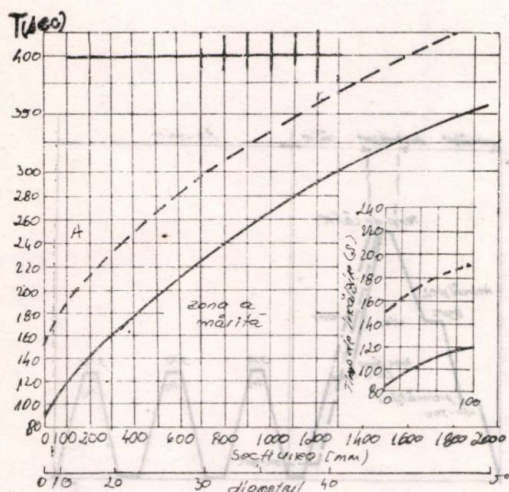


Fig. 2

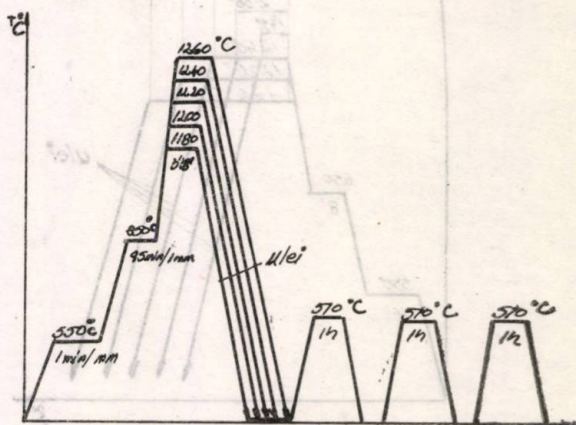


Fig. 3. Regimurile de tratament termic aplicate în vederea alegerii temperaturii optime de călire.

Revenirile s-au efectuat în condițiile de $570^{\circ}\text{C}/1$ oră, prelevându-probe succesiv după prima revenire, a doua revenire și a treia revenire.

Schemele variantelor de tratamente termice experimentate sînt redată în fig. 3 și 4, iar în fig. 5 este redată schema de tratament termic aplicată oțelurilor rapide în general.

Rezultatele cercetărilor experimentale s-au verificat metalografic prin analize structurale la mărimi de $500:1$ la un microscop Zeiss Neophot 2, și prin măsurători de duritate prin metoda Vickers (HV — 30 kgf) și Rockwell (HRC).

Valorile durităților înscrise în grafice reprezintă media aritmetică a trei măsurători pentru fiecare probă.

2. Rezultatele cercetărilor experimentale

1. Influența temperaturii de călire.

Necesitatea punerii în soluție a unei cantități cît mai mari din carburile aliate în vederea obținerii unei austenite aliate care la transformarea ulterioară în martensită să confere oțelului rapid duritate ridicată și stabilitate la roșu, impuse de condițiile de lucru specifice sculelor așchietoare, obligă la alegerea unor temperaturi de călire foarte ridicate apropiate de temperatura de topire.

Pentru oțelul RP5, STAS 7382—66 recomandă pentru călire temperaturile 1 180 — 1 230°C. Rezultatele cercetărilor efectuate privind influența temperaturii de încălzire asupra durității, granulației și micro-

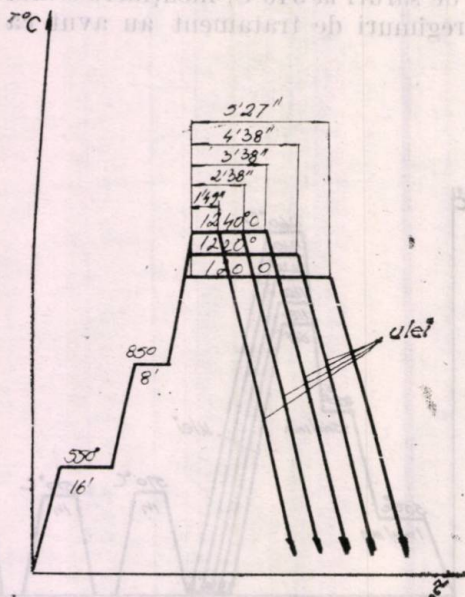


Fig. 4. Regimurile de tratament termic aplicate pentru determinarea influenței timpului de menținere.

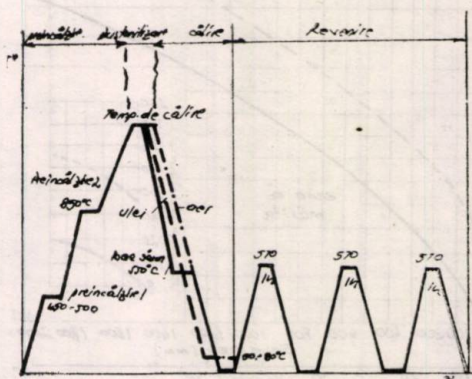


Fig. 5 Regim de tratament termic pentru oțeluri rapide

structurii oțelului călit și revenit de 3 ori la 570°C/1h sînt redată în tabela 2 și figurile 6, 7 și 8.

Se constată pentru același timp de menținere 3'38'' la temperaturi sub 1230°C (fig. 6a, b, c) granulații relativ fine (punctaje peste 8) și durități după călire ridicată 63 — 64 HRC. Pentru 1170°C cantitatea de carburi secundare nedizolvate este foarte mare (fig. 6a), acestea găsindu-se pe suprafața grăunților poliedrici de austenită și martensită.

Temperatura de 1 230 — 1 240°C conduce la un efect de supraîncălzire cu apariția rețelei de carburi la limitele de grăunți și apariția unor ace de martensită grosolană (fig. 6, d)

Revenirea la 570°C cu menținere 1 oră, repetată de 3 ori determină prin efectul de durificare secundară, creșterea durității probelor la valori foarte ridicate 66 — 67 HRC cu excepția temperaturii de călire de 1 170°C, la care duritatea ajunge la 65 HRC (fig. 7a, b, c și d).

Se constată o cantitate mare de carburi secundare globulizate nepuse în soluție (fig. 7a) pentru această ultimă temperatură.

Rezultă în cadrul duratei de menținere de 3'38'', destul de mare în raport cu recomandările pentru un oțel cu molibden (6 — 8''/mm), necesitatea alegerii unor temperaturi optime de 1 190 — 1 220°C, pentru situațiile în care granulațiile pot fi admise în limitele punctajului 9 (condiții de lucru fără șoc), obținîndu-se durități de 66—67 HRC. Nu este admisă

Tabela 2

Influența duratei de menținere la călire asupra durității și granulației oțelului rapid Rp5 călit și revenit

Călire în ulei							Revenire 570°C/1h								
Proba	T călire	τ menț	HV30	HRC	Pctj.	Foto	1		2		3				
							Proba	HV ₃₀	HRC	Proba	HV ₃₀	HRC	Proba	HV ₃₀	HRC
575	1 190 —	3'38"	844	63,6	9	6b 4b	560	892	64,3	561	890	562	936	66,5	7b 5b
506	1 200	4'38"	819	64,0	9	9a 6a									
577		5'27"	897	64,8	9	9b 6b									
512	1 210	2'38"	849	64,3	10	9c 6c									7c 5c
513		3'38"	849	64,0	9	6b 4c	518	914	66,8	519	927	66,6	520	960	
514		4'38"	847	64,5	8	9d 6d									
550	1 230 — 1 240	1'49"	802	63,7	8—9	9e 6e									10b 7c 7d 5d
550		2'38"	851	63,3	7	9f 6f	553	914	65,9	554	927	66,6	555	929	
551		3'38"	821	63,3	6—7	6d 4d	566	907	66,8	567	960	67,9	568	950	

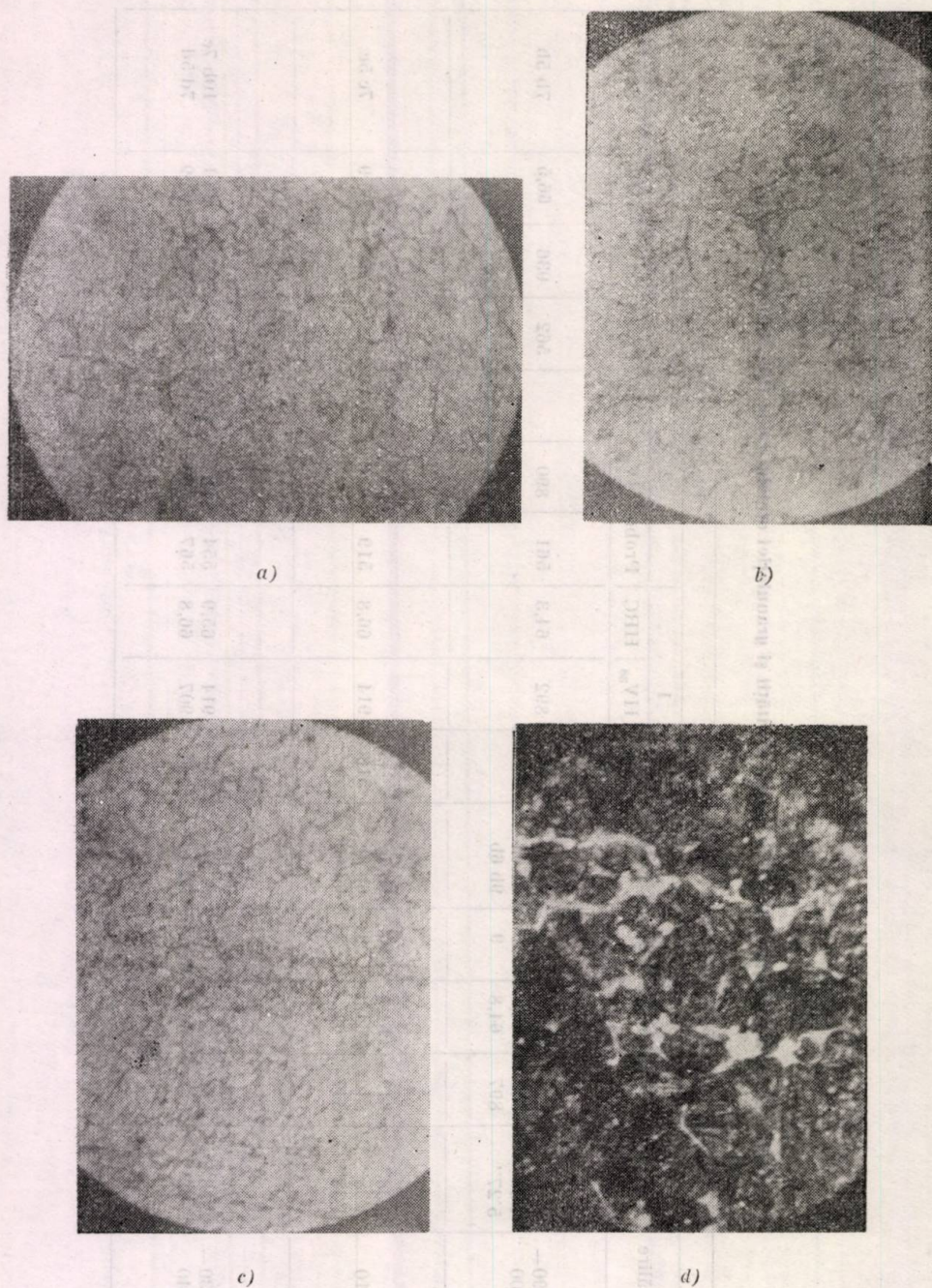


Fig. 6. Microstructura oțelului RP5 după călire în ulei de la diferite temperaturi (menținere 3'38'') a – 1 170°C; b – 1 200°C; c – 1 220°C; d – 1 240°C
Atac nital (500 : 1)

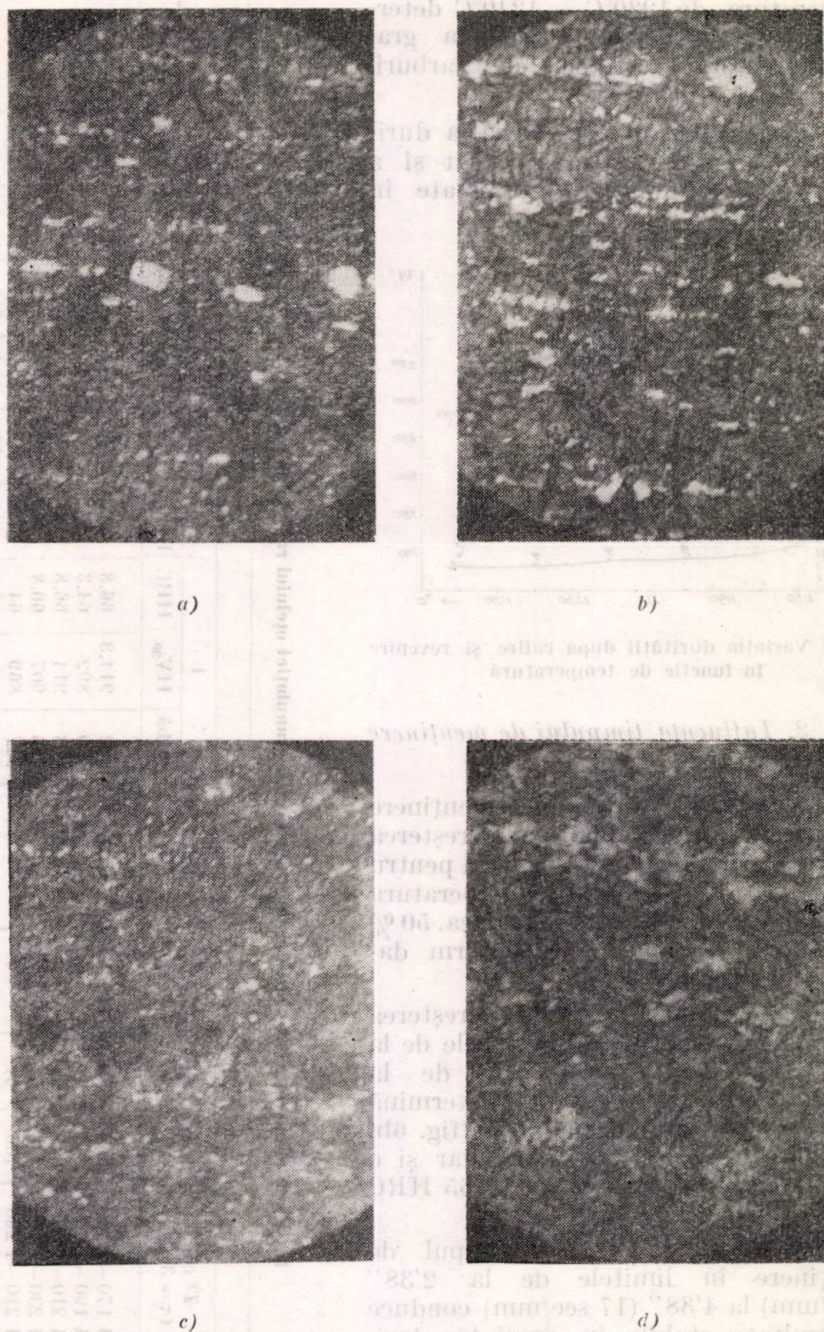


Fig. 7. Microstructurile oțelului RP5 călit la diferite temperaturi și revenit de 3 ori la 570°/1h.
 a — 170°C; b — 190° — 200°C; c — 1220°C;
 d — 240°C. Atac nital (500 : 1).

temperatura de 1230°C — 1240°C determinînd supraîncălzire (creșterea granulației, apariția rețelei de carburi, descreșterea durtății).

Rezultatele privind variația durtății după călire și revenire cît și a punctajului granulației sînt redată în figura 8.

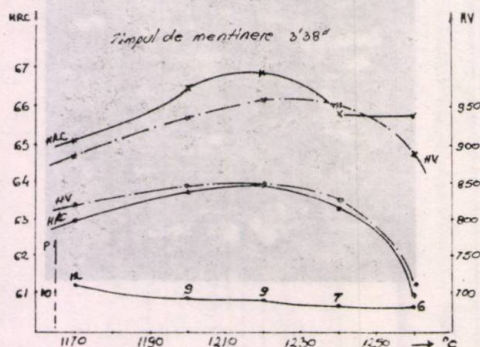


Fig. 8 Variația durtății după călire și revenire în funcție de temperatură

2. Influența timpului de menținere la călire

S-au ales durate de menținere care scad proporțional cu creșterea temperaturilor de călire, știind că pentru fiecare 10 — 15°C peste temperatura optimă se scade sau se adaugă cca. 50 % din timpul de menținere, conform datelor din tabela 3.

La 1 190° — 1 200°C creșterea timpului de menținere în limitele de la 3'38'' la 5'27'' — respectiv de la 13,6S/mm la 20 s/mm — determină o ușoară creștere a granulației (fig. 6b, 9a și 9b) de la punctaj 9 la 8, dar și o creștere a durtății de la 63 la 65 HRC după călire.

La 1 210 — 1 220°C timpul de menținere în limitele de la 2'38'' (109/mm) la 4'38'' (17 sec/mm) conduce la rezultate stabile în privința durtății după călire și o descreștere a granulației de la punctaj 10 la 8 (fig. 9c, 6c și 9d).

Tabela

Influența temperaturii de călire asupra durtății și granulației oțelului rapid Rp5 călit și revenit (Ø 16 mm)

Revenire 570°C/1h									
1					2				
Probă	HV ₃₀	HRC	Probă	HV ₃₀	HRC	Probă	HV ₃₀	HRC	Foto
502	914,3	66,8	503	890	66,8	504	871	64,8	7a 5a
560	892	64,3	561	890	64,3	562	936	66,2	7b 5b
518	914	66,8	519	927	66,6	520	960	66,9	7c 6c
566	907	66,8	567	960	66,8	568	950	65,8	7d 5d
557	869	64	558	880	65	559	885	65,8	
509	853	65,1	510	669	64,5	511	868	65	
533	902	66,4	534	927	66,4	535	891	65,2	

Călire ulei					Foto	
Probă	T° căl. (τ = 3'38'')	HV med 30	HRC med	P-ctaj	500 : 1	
5,01	1 170 — 1 180	830	63,0	11 — 12	6a 4a	
5,75	1 190 — 1 200	844	63,3	9	6b 4b	
5,13	1 210 — 1 220	856	64,0	9	6c 4c	
5,51	1 230 — 1 240	836	63,3	6 — 7	6d 4d	
5,56	1 210 — 1 260	700	61	6		
5,08	1 210 — 1 220	887	62,5			
5,28	1 210 — 1 220	864	63,6			

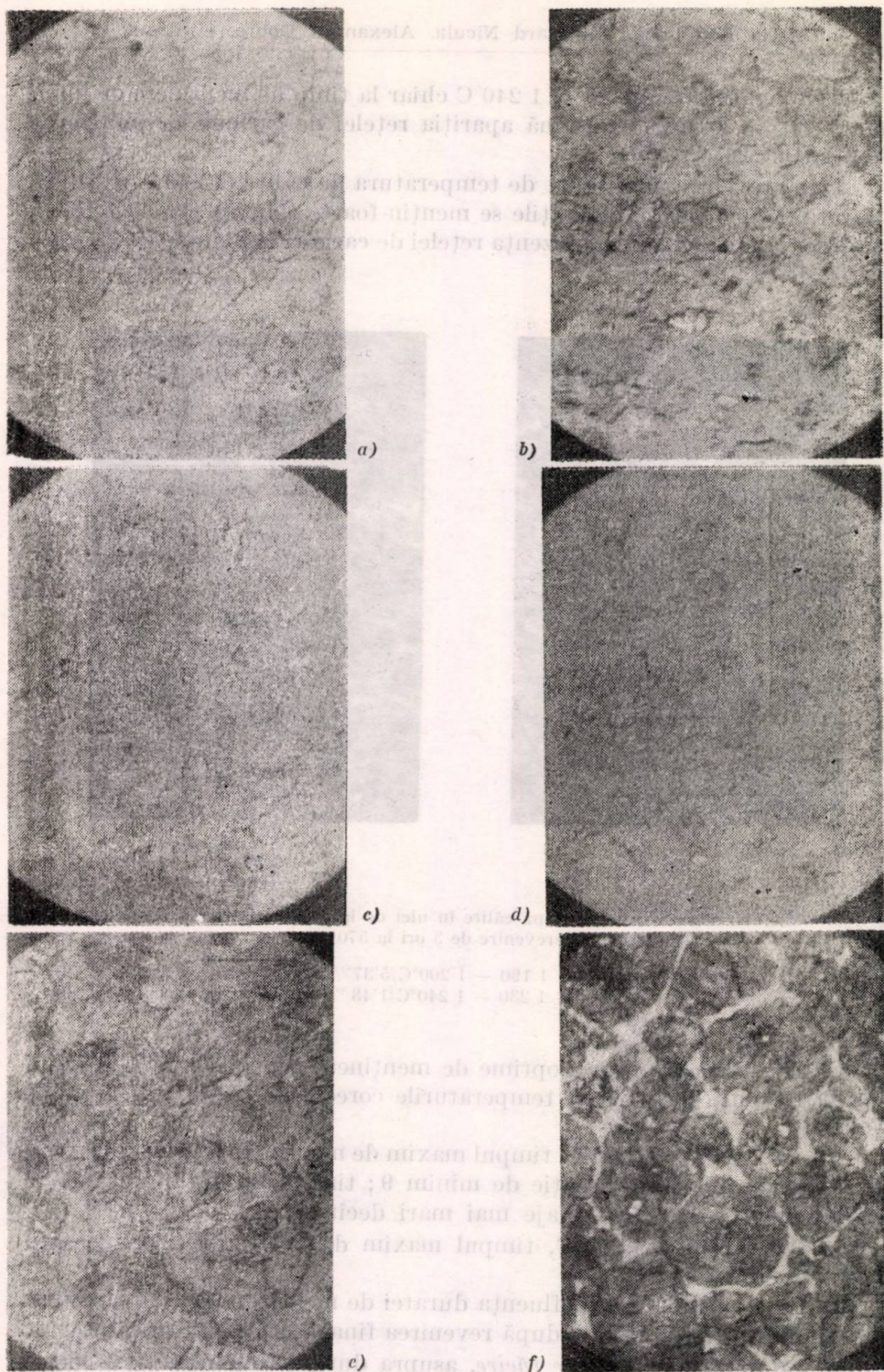


Fig. 9. Microstructurile oțelurilor Rp5 după călire în ulei de la diferite temperaturi și durate de menținere (500 :1)

a, b — 1 190 — 1 200°C/4'38" ", respectiv 5'27" c, d — 1 220°C/2'38", respectiv 4'38"

e, f — 1 230 — 1 240 /1'49", respectiv 2'38"

Temperatura de 1 230 — 1 240°C chiar la timp de menținere de minimum 1'49'' (6 s/mm) determină apariția rețelei de carburi la limitele de grăunți (fig. 9e, 9f, 6d).

După revenire, indiferent de temperatura de călire (1 190 — 1 240°C) și durata de menținere, duritățile se mențin foarte ridicate 65 — 67 HRC, și se observă, de asemenea, prezența rețelei de carburi la limitele de grăunte (fig. 10 a, b)



a)



b)

Fig. 10. — Microstructurile oțelului după călire în ulei de la diferite temperaturi și durate de menținere și revenire de 3 ori la 570°/1h.

a — 1 190 — 1 200°C/5'37''

b — 1 230 — 1 240°C/1'48''

Se consideră ca durate optime de menținere pentru călire a oțelului RP5 (Φ 16 mm), corelate cu temperaturile corecte de călire, următoarele valori:

a — la 1 190 — 1 220°C, timpul maxim de menținere 3'38'' (13,6s/mm) pentru punctajul de granulație de minim 9; timpul minim de menținere 1'49'' (6s/mm) pentru punctaje mai mari decât 10.

b — la 1 230 — 1 240°C, timpul maxim de menținere 1'49'' pentru punctajul 8.

În fig. 11 este redată influența duratei de menținere la călire, asupra durității HRC după călire și după revenirea finală la 570°C/1 oră.

3) *Influența mediului de răcire*, asupra durității oțelului RP5, după călire și după 3 reveniri succesive este redată în fig. 12.

Se constată după călire un decalaj între valorile de duritate la călire în aer, față de ulei sau baia de săruri, folosită pentru călirea în trepte. După reveniri succesive decalajul se menține, iar la revenirea finală pentru

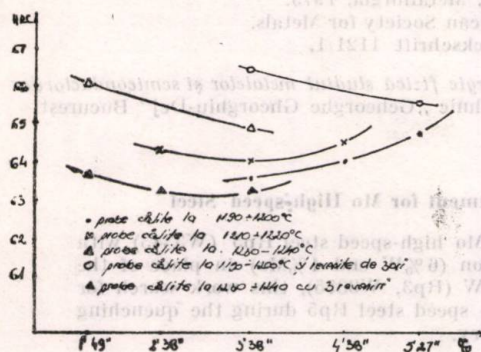


Fig. 11. Influența timpului de menținere la încălzire asupra durității HRC.

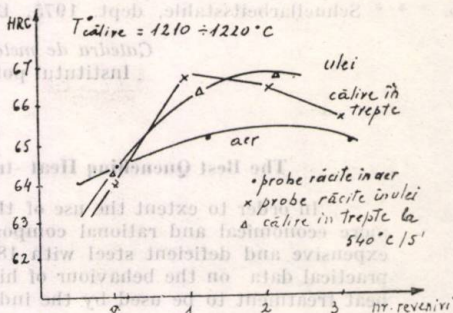


Fig. 12 Influența mediului de răcire și a numărului de reveniri asupra durității HRC.

răcire în ulei și baie de săruri se mențin valori maxime pentru duritate (67 HRC), în timp ce pentru răcirea în aer și călirea în trepte duritatea scade (65,5 HRC).

Concluzii

Temperatura optimă de călire se va alege diferențiat după natura sculei și anume:

1. Pentru sculele așchietoare de forme simple (burghie și cuțite mari) care lucrează fără șocuri dinamice, dar cu viteze de așchiere mari, se recomandă temperatura maximă din intervalul corect, apropiată de începerea apariției rețelei de carburi la răcire, și anume: $T = 1\,220 - 1\,230^{\circ}\text{C}$ și durate minime de 6s/mm întrucât are loc o creștere foarte importantă a rezistenței la încovoiere sau răsucire, deși granulația se încadrează între punctajele 9 — 10 și duritatea HRC final = 65 — 67.

2. Pentru scule cu muchii active subțiri sau care lucrează în condiții de șocuri dinamice ridicate, mai ales la așchiere discontinuă, se recomandă temperatura de călire în limitele medii pentru păstrarea granulației fine: $T = 1\,200 - 1\,210^{\circ}\text{C}$ și durate maxime de menținere 10 s/mm, obținându-se punctaje de granulație 10 — 11 și durități de 64 — 65 HRC.

3. Pentru scule foarte groase cu diametre peste $\Phi 75$ mm, cu segregării de carburi importante, și scule foarte subțiri sub $\Phi 3 - 5$ mm și scule de presare la rece se recomandă temperaturi minime în intervalul 1180 — 1190°C, dar cu durate de menținere duble (3,5 s/mm).

BIBLIOGRAFIE

1. *Alexandre Rabey* — Bases de choix des aciers a outils.
2. *I. A. Revis, T. A. Lebedev* Structura i svoistva litova rejušcero instrzmenta. Mašinostroenie 1972 (pag. 128).
3. *Iu. A. Geller* — Instrumentalnic stali. Moscva, Metallurgia, 1975.
4. *C. A. Robert, ș.a.* Tool Steel ediția 3-a. American Society for Metals.
5. * * * Schnellarbeitsstahle, dept. 1975, Druckschrift 1121/1.

Catedra de metalurgie fizică studiul metalelor și semiconducătorilor
Institutul politehnic „Georghe Gheorghiu-Dej” București

The Best Quenching Heat-treatment for Mo High-speed Steel

In order to extent the use of the Mo high-speed steel Rp5 (W3343) with more economical and rational composition (6%W end 4%Mo) in place of the expensive and deficient steel with 18%W (Rp3, W3355), this work search for practical data on the behaviour of high-speed steel Rp5 during the quenching heat treatment to be used by the industry.

C.Z. : 669 046.55

SOME CONSIDERATIONS ON THE INTERACTION OF THE AIR BUBBLES WITH MOLTEN STEEL. PART II*

VOICU BRABIE

A special technique was chosen to study the reaction between oxidizing gas bubbles and deoxidized molten steel. The oxygen potential, blowing time and flow rate of oxidizing gas determined a change of inclusion contents. High FeO content could be found in inclusions when the deoxidizers were oxidized to very low contents.

Thermodynamical considerations and practical results obtained seem to indicate that the formation of iron oxide as a first step in the reoxidation reaction may be seen as an absorption of oxygen on the gas/metal interface. As the reoxidation of the deoxidized steel is a heterogeneous reaction, the following reaction steps occur :

- transport of oxygen to the gas/metal interface from bulk gas,
- chemical reaction at the interface,
- transport of the dissolved oxygen in the bulk metal,
- nucleation and growth of the reoxidation products.

Introduction

In a previous paper [1] some studies on the formation mechanism of large inclusions due to the air reoxidation, simulated by blowing pure oxygen into the molten steel, were conducted. It was assumed that large inclusions of FeO should be formed during blowing, which will be transformed to complex oxide inclusions due to reduction by Al, Si or Mn which are transferred to the FeO particle interface.

Depending on the steel deoxidizers such inclusions could be rich in alumina using aluminium as deoxidizer or rich in silicon or manganese oxides, but poor in alumina if a low aluminium killed steel is considered.

In order to determine the shape, composition, size and distribution of such reoxidation products, many experiments were conducted and it was pointed out that air entrapped during teeming influences the formation of the inclusions in the molten steel and inclusions sized lie between a few microns up to 100 microns, but no more. It has been claimed [2, 3] that the reoxidation of the steel will determine formation of large inclusions (200 — 600 microns), which motivated further experiments. An experimental technique was chosen which is suitable for the better control of the reaction time and decreases the quenching time as much as possible.

* Manuscript received 6 may 1977

The experimental results were presented in paper 4. Now, some theoretical considerations on the behaviour and reactions of the air bubbles with molten deoxidised steel are made.

FeO as the initial reoxidation product

One of the reasons why we did not find a high FeO content in the inclusions with high Si and Mn content could be that the reaction takes place very rapidly and the quenching time of the liquid iron specimens took longer time than the reaction between FeO and Si and Mn in the liquid steel.

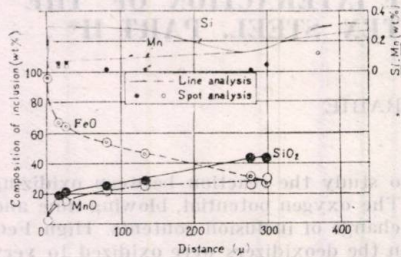


Fig. 1. Relation between composition of inclusions and of matrix iron and distance from the bottom end of sample.

From fig. 1 we can see that an inclusion of 10 microns diameter which was originally 100% pure FeO, has been reduced to 25% FeO when it has floated up 300 microns through the liquid steel that contains 0,59 % Mn, 0,40 % Si and 0,049% Al [5,6].

By using Stocke's law we can calculate the time for this rising. In the case of liquid steel the rising velocity of slag can be written as follows [1], if $Re \leq 2$.

$$U = 2,095 \cdot 10^{-5} (7,06 - \rho_p) d_p^2,$$

where:

ρ_p — density of particle, g/cm³;
 d_p — diameter of particle, μm .

Assuming that $d_p = 10 \mu\text{m}$, a rising velocity of $U = 0,0042947 \text{ cm/s}$ is obtained, and a rising time $t = \frac{0,0300}{0,0042947} = 6,985 \text{ s}$.

Reinold's number for the above particle of $d_p = 10 \mu\text{m}$ and $U = 0,0042947 \text{ cm/s}$ is now calculated as follows:

$$Re = \frac{d_p a}{\nu} = \frac{0,0042947 \times 0,0010}{0,8 \cdot 10^{-2}} = 0,00052.$$

It thus seems reasonable to suggest that 6,985 s is the time needed for reduction of an $10 \mu\text{m}$ particle of 100 % FeO to 25% FeO.

On the other hand, in our experiments the main group of investigated inclusions was of $10 - 20 \mu\text{m}$, and an attempt will be made to compare the results obtained in our experiments to them reported by Mukai et al. Let us consider a $10 \mu\text{m}$ particle of 100% FeO formed during blowing time at the reaction zone.

The chemical analysis of the inclusions formed during oxygen blowing and found in the samples shows that their FeO content was very low at 2 — 3% FeO.

In order to get a such change of chemical analysis of a particle from 100% FeO to 2% FeO, it must rise 550 μm through liquid steel, according to fig. 1, and it is resonable to accept that the needed rising time of 12,80 seconds corresponds to the reduction time of a 10 μm particle of 100% FeO to 2% FeO.

As we always found very low FeO content in the inclusion formed during O_2 blowing into a deoxidized steel, this could mean that the inclusions were formed at least 12,80 secs. before quenching of the samples. If this would be the situation at the reaction zone it would have been possible to find some of the formed inclusions that contain higher FeO content, anyhow. It is easy to understand that the time needed to insert the sample in the water was much shorter than the needed time of 12,80s for reduction of a 10 μm particle of 100% FeO to 2% FeO. It is, therefore, difficult for us to accept that in the beginning a FeO particle could be formed as a first stage of reoxidation, that than will be reduced by the elements presented in the molten steel.

Our experimental results show that in spite of the very short cooling time of the samples, the FeO content was very low when the Si and Mn were oxidized to a normal level. Higher FeO content was only obtained (under the same special conditions) when the blowing time was very long and Si and Mn decreased drastically in the molten steel.

When the oxygen content in the molten steel is nearer to saturation, the dissociation rate of the oxide film decreases very much.

The results obtained until now, indicate that the previous assumption, that a large FeO particle will be formed in the first stage of reoxidation of the deoxidized molten steel, seems not to be valid.

The results indicate that the mechanism for reoxidation proposed by Mukay et al. can't work in the case of reoxidation by air entrainment into the molten bath.

As it was pointed out before, the mechanism proposed by Mukai et al. seems more concerned with direct oxidation of the teeming stream. It must be shown that such thick oxide film of 20 μm is not obtained during reoxidation of the molten steel, as the contact time of the stream with the atmosphere is much less than that used by Mukai et al. in their experiments to simulate reoxidation.

Another way of checking of the above assumption might be the following: When a mixture of 10% Ar — O_2 is blown into the molten steel the oxygen will be adsorbed very rapidly, form FeO particles, and will eventually react with Si or Mn under formation of a large inclusion.

Considering that Ar will not be dissolved in the molten steel, we may expect inclusions with holes in them. Here it may be important to emphasize that such inclusions were found by Bergh [7] when he investigated the oxide inclusions, fig. 2, as well as by Fredriksson and Hillert (ref. 8, fig. 10) in the study on the formation of manganese sulphide inclusions. According to Bergh's opinion such inclusions could be formed when air bubbles are entrapped in the molten steel. Our scanning microscope investigations on the samples taken when a 10% Ar — O_2 mixture was blown into the molten steel, show that such holes do not exist in the inclusions. The results reported by Bergh might be an effect of the contraction during the cooling of the samples, according to [8].

Our experimental results confirm that a high FeO content in the inclusions could be found when the oxygen potential in the liquid steel increased very much and the stability of the iron oxide phase increased too.

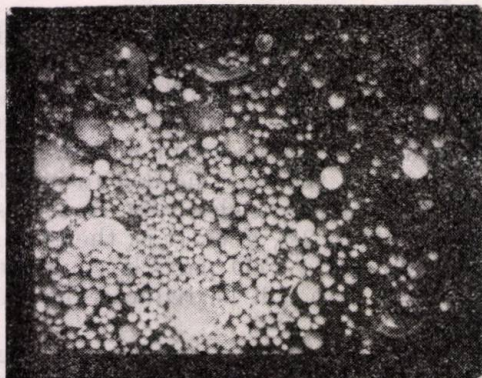


Fig. 2. Holes in the isolated inclusions treated with hydrogen peroxide.

After absorbing and dissociating the oxygen molecules on the molten metal surface, the diffusion layer for oxygen would be formed between the molten surface and the bulk metal. As the oxygen concentration at the interface is very high, the adsorbed oxygen (FeO) can be regarded as an oxide phase that is unstable in the molten iron and the oxygen will diffuse through it. As the possibility of oxygen supersaturation was confirmed, the above mechanism seems to work. Anyhow, the formation of the oxide film at given blowing conditions is relatively

difficult in the Fe system, because the oxygen solubility is high and the dissociation rate of the oxide film of the rather unstable iron oxide is very rapid.

It is interesting to show the results reported by Stubbles and Aurini [9] concerning the influence of manganese and silicon on the oxygen content of the teeming stream in low carbon steel and semi-killed steel. They analysed samples taken from an open hearth furnace before tapping and from the teeming stream and tried to explain which solute controls the final oxygen content. As a result of their investigations, they pointed out that the amount of oxygen in a teeming stream was not dependent on the carbon content in the stream, but appeared to be a function of the manganese content. According to Lu [10] oxygen levels in teeming stream studied by Stubbles and Aurini are mainly controlled by manganese vaporization during pouring. This assumption is based on the high vapor pressure of manganese at 1530°C.

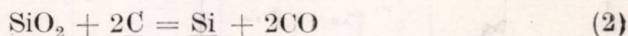
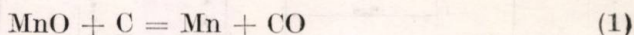
Assuming that it behaves ideally, at 0,3% and 1,00% Mn, the vapor pressure would be $1,3 \times 10^{-5}$ atm and 4×10^{-5} atm, respectively, above the vapor pressure of pure iron at 1750°C, $0,9 \times 10^{-5}$ atm which is sufficient to offer a significant protection for liquid iron against reoxidation in air under the given pouring conditions. At a high oxygen potential in the oxidizing gas, there is a total absence of fuming because of the instantaneous formation of oxide film.

Lu [10] pointed out that with gases of low oxygen potential the dominating reaction is fume formation with chemical reactants in gaseous form and product in solide state. At high oxygen potential in the oxidizing gas there is no fume formation and no diffusional resistance in the gaseous phase so that the rate controlling step is very likely to be diffusion through oxide film, similar to that for solide state.

Until now, we have discussed the reoxidation of a low carbon steel deoxidized with Al, Si or Mn. Let us consider a high carbon steel deoxidized with Si and Mn, which is reoxidized by air. In a recent paper [11] the reoxidation of such a steel was investigated, and it was shown that a high carbon steel deoxidized with Si and Mn and then reoxidized by blowing gaseous oxygen, should have less large inclusions, and that the decrease of the Si and Mn contents were less than in the previous experiments [1].

The situation may be different when $O_2 - Ar$ mixtures are blown as oxidizing gas. Now, a bubble consists primarily of argon with some CO and dispersed particles of $SiO_2 - MnO$ and FeO at the gas bubble interface. The FeO could be treated as intermediate stage in the overall reaction.

Compared to the assumption made in paper [6], when it was assumed that the bubble will disappear very quickly, now an argon bubble will leave the reaction zone and rise into the bath. The following reactions could occur :



and the equilibrium constants are given by :

$$K_1 = \frac{a_{\underline{Mn}} \cdot P_{CO}}{a_{MnO} \cdot a_C} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{a_{\underline{Si}} \cdot P_{CO}^2}{a_{SiO_2} \cdot a_C^2} \quad (4)$$

Taking into account that CO formed is diluted by argon, we can expect that reactions will go in the forward direction. The progress of the reactions will be dependent on the residential time of bubbles in the bath. In the practical teeming process the air entrainment in the mould is very deep and the bubbles are retained in the bath long enough for the reaction to occur.

In this way we can explain the smaller number of large inclusions in the high carbon steel, even when teemed under the same conditions as the low carbon steel.

The existence of the primary FeO particle, which reacts with Si and Mn, means, on the other hand, that a Si and Mn concentration gradient should be found close to the slag, as a result of the diffusion of Si and Mn to the formed FeO particle or it could be possible to find it is a result of the nonequilibrium of the slag when it leaves the reaction zone.

According to Mukai et al., [5, 6] variation of the silicon concentration was not detected. It seems that not only the substitutional reaction of MnO with silicon in liquid iron, but, also, the dissolution of MnO into liquid iron occurred at the surface of the inclusions. Mukai et al. pointed out that the concentration of manganese in matrix iron in the vicinity or large inclusions, increased considerably. They reported that this man-

ganese increase zone extended to a distance up to 20 μm and the maximum manganese increase was 210 %. By using an electron micro probe analyser we investigated Si and Mn concentration gradients for different inclusion sizes.

Figs. 3 and 4 show the line scans of X-ray intensity of MnK_α and SiK_α from the matrix iron with low silicon (0,02 %) and manganese (0,07 %) contents adjacent to the inclusion (15,5 % SiO_2 , 34 % MnO , 48 % FeO) and from the matrix iron with higher silicon (0,31 %) and manganese

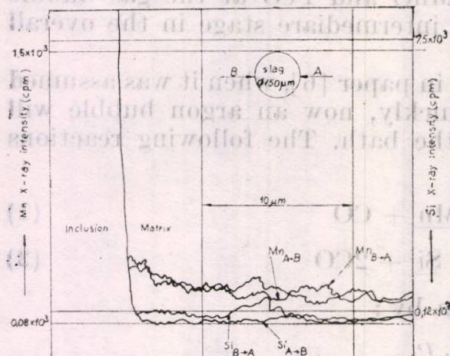


Fig. 3. Line scans of X-ray intensities of Mn K_α and Si K_α from the matrix iron adjacent to the inclusion.

Matrix	Si %	Mn %	O %
	0,02	0,07	0,1365
Inclusion	SiO_2 %	MnO %	FeO %
	15,50	34,00	48,00

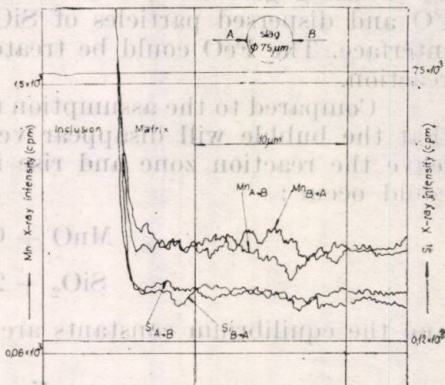


Fig. 4. Line scans of X-ray intensities of Mn K_α and Si K_α from the matrix iron adjacent to the inclusion.

Matrix	Si %	Mn %	O %
	0,31	0,57	0,0202
Inclusion	SiO_2 %	MnO %	FeO %
	60,00	32,00	3,20

(0,57 %) contents adjacent to the inclusion (60 % SiO_2 , 32 % MnO , 3,2 % FeO). It can be seen that no concentration gradient could be detected for silicon and the result agreed quite well with the results reported by Mukai et al. [5, 6].

Concerning the manganese concentration gradient, it must be noted that the concentration gradient tendency seems to increase as the matrix iron adjacent to the inclusion changed its silicon and manganese contents, from low content to the higher content, but it is very small.

This difference could be explained by the different equilibration conditions of the inclusions with bulk liquid steel.

It must be noted that resolution of the micro probe analyser is about 1 — 2 μm and compared with the estimated manganese increased zone from fig. 4 of 1 — 1,5 μm , we can't be completely sure of a diffusion process.

Conclusion

The chemical analysis of the inclusions formed during oxygen blowing shows that their FeO content was very low to at 2 — 3 % FeO .

When the oxygen content in the molten steel is nearer to saturation, the dissociation rate of the oxide film decreases very much.

The high carbon steel has smaller number of large inclusions even when teemed under the same conditions as the low carbon steel.

Thermodynamical considerations and practical results obtained in the present paper seem to indicate that the formation of iron oxide as a first step in the reoxidation process may be seen as absorption of the oxygen on the gas/metal interface. As the reoxidation of the deoxidized steel is a heterogeneous reaction, the following reaction steps occur :

- transport of oxygen to the gas metal interface from bulk gas ;
- chemical reaction at the interface ;
- transport of the dissolved oxygen to the bulk metal ;
- nucleation and growth of the reoxidation products.

Chaire of Foundry and Forging
Politechnical Institute „Gheorghe Gheorghiu-Dej” Bucharest

REFERENCES

1. Brabie, V., Kawakami, M. and Eketorp, S., Scand. J. of Metallurgy 4 (1975) pp 73.
2. Farrell, J. W., Bilek, P. J. and Hilty, D. C., Electric. Furn. Proc. 28 (1970) pp 64.
3. Emi, T., Scand. J. Metallurgy 4 (1975) pp 1.
4. Brabie Voicu, Buletinul Institutului Politehnic „Gheorghe Gheorghiu Dej” București. Tom 39. Nr. 3/1977 Seria Chimie — Metalurgie p. 91
5. Mukai, K. et al., Trans. ISIJ 19 1969 pp 196.
6. Mukai K. et al., Trans. ISIJ 19 1969 pp 203.
7. Bergh, S., Private communication. 1975.
8. Fredriksson, H. and Hillert, M., Scand. J. of Met. 2 (1973) pp 125.
9. Stubbles, J. R. and Aurini, T. D. J. of Metals (1969) nr. 9 pp. 53.
10. Lu, W. K., Heterogeneous Kinetics in Ferrous Metallurgy. Course for post-graduate Students, Division of Ferrous Metallurgy, RIT, Stockholm, 1971.
11. Orrebo, K. A. and Wijk, O., Luftbubblors inverkan på slagg inneslutningar i stal. Examenarbete vid Jarnets Metallurgi. 1975.

Considerații asupra interacțiunii dintre bulele de aer și oțelul lichid

În lucrare se prezintă tehnica experimentală utilizată pentru simularea studiului reacțiilor dintre bulele de aer antrenat la turnare și oțelul lichid dezoxidat.

Potențialul de oxigen, timpul de insuflare și viteza gazului oxidant determină schimbarea distribuției incluziunilor în oțel. Incluziunile nemetalice formate conțin un conținut ridicat de FeO atunci când dezoxidantul este oxidat până la conținuturi foarte scăzute.

Considerațiile termodinamice și rezultatele practice obținute indică faptul că formarea unui oxid de fier ca o primă etapă a reacțiilor de reoxidare poate fi privită ca o absorbție a oxigenului la suprafața gaz oxidant-metal lichid dezoxidat. Având în vedere că reacția de reoxidare a oțelului lichid dezoxidat este o reacție heterogenă, se poate aprecia că au loc următoarele etape :

- transportul oxigenului din atmosfera oxidantă la interfața metal-gaz ;
- reacția chimică la interfața metal-gaz ;
- transportul oxigenului dizolvat în metalul lichid ;
- nucleerea și creșterea produselor de reoxidare.

C.Z.: 621.785.6: 669.71³

VARIAȚIA ELEMENTELOR DE SUBSTRUCTURĂ ALE FAZEI α DIN ALIAJUL CU-AL CU 10% AL PRIN TRATAMENT TERMOMECHANIC DE TEMPERATURĂ ÎNALTĂ*

LUCIA CÎNCĂ

În lucrare se studiază influența tratamentului termomecanic de temperatură înaltă aplicat aliajului Cu-Al cu 10% Al, asupra elementelor de substructură ale fazei α (dimensiunea blocurilor în mozaic, densitatea de dislocații, deformațiile de ordinul doi). Variația valorilor elementelor de substructură în funcție de reducerea relativă aplicată și în funcție de temperatura de revenire explică ansamblul de proprietăți mecanice obținute prin tratamentul termomecanic în cazul acestui aliaj. Îmbinarea optimă de proprietăți pentru o reducere relativă de 50% corespunde unui raport favorabil între diferitele elemente de substructură studiate.

Studiul variației elementelor de substructură în funcție de deformarea plastică și temperatura de revenire, aduce o contribuție în plus la explicarea fenomenelor care au loc în cursul tratamentului termomecanic aplicat bronzurilor cu aluminiu, tratament care permite o îmbunătățire substanțială a caracteristicilor mecanice și pentru această categorie de materiale metalice.

Elementele substructurii: mărimea domeniilor de dispersie coerentă (blocurile în mozaic), tensiunile de ordinul doi exprimate prin deformațiile de ordinul doi și densitatea în dislocații, au o influență importantă asupra caracteristicilor mecanice. Analiza elementelor de substructură este necesară în special în cazul materialelor metalice tratate termic sau termomecanic, aducând date esențiale în explicarea modului de variație a caracteristicilor mecanice.

În acest sens s-a urmărit influența deformării plastice asupra substructurii fazei α pe probe călite după deformare plastică cu reduceri relative de 20, 50 și 80%, influența revenirii înalte (550°C) pentru aceleași grade de deformare, precum și influența temperaturii de revenire (350, 450 și 550°C) în cazul aliajului deformat plastic cu o reducere relativă de 50% și călit).

Substructura fazei α a fost studiată prin analiză roentgeno-structurală cu ajutorul unui difractometru de tip TUR M62, trasându-se curbele

* Manuscris predat redacției la data de 25 iulie 1977

de distribuție a intensității razelor X în liniile de difracție ale probelor cercetate. Determinările au fost făcute într-un interval larg de valori ale unghiului θ , pornind de la 10° până la 70° , folosindu-se un tub cu anticatodă de cupru și filtru de nichel.

Pentru stabilirea parametrilor urmăriți s-a efectuat inițial identificarea liniilor de difracție de pe roentgenograme folosind pentru aceasta atit indicațiile literaturii de specialitate (1 — 5), cit și metoda excluderii avind în vedere faptul că pentru faza α s-a putut determina prin calcul poziția maximelor de intensitate deoarece se cunoaște atit sistemul de cristalizare (cfc) cit și parametrul aproximativ al rețelei ($3,63 \text{ \AA}$) (6).

Deoarece distribuția intensității în linia de difracție obținută pe probă este determinată atit de către factorii structurali, cit și de condițiile experimentale, este necesar să se realizeze excluderea influenței condițiilor de roentgenografiere. Această operație se face cu ajutorul unui etalon astfel pregătit încit să posede blocuri în mozaic foarte mari și tensiuni interne neglijabile deci, proba etalon necesită un tratament de recoacere de lungă durată (încălzire 32 h la 900°C și răcire cu o viteză de $2^\circ/\text{minut}$)

Profilul liniei de difracție pentru proba etalon este dat în fig. nr. 1.

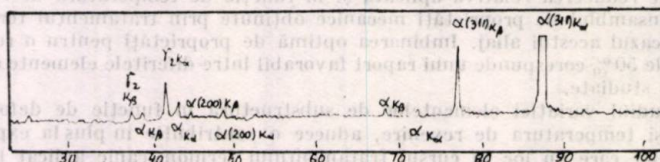


Fig. nr. 1. — Profilul liniei de difracție pentru proba etalon

Calculul elementelor de substructură ale fazei α a fost efectuat prin metoda analizei armonice (7 — 9). La o serie de probe s-a aplicat metoda aproximației mai puțin laborioasă adaptată la aliajele cu bază de cupru. Pentru aceasta, intrucit în literatura de specialitate n-am găsit datele necesare s-a impus calcularea și construirea nomogramei din fig. nr. 2 care poate fi utilizată și în cazul altor aliaje cu bază de cupru.

Este de menționat faptul că pe trei probe, au fost efectuate determinări ale elementelor substructurii prin ambele metode, obținându-se rezultate foarte apropiate.

Valorile parametrilor calculați prin metoda analizei armonice se dau în tabelul nr. 1 iar pentru parametrii calculați prin metoda aproximației în tabelul nr. 2. Difractogramele obținute pe probele studiate sint date în fig. nr. 3 — 5, iar valorile elementelor de substructură ale fazei α , în tabelele nr. 3 și 4.

Din analiza rezultatelor obținute se observă că deformarea plastică, produce modificări importante în substructura fazei α . Cu creșterea gradului de deformare scad dimensiunile blocurilor în mozaic de la $10,943 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$

pentru aliajul deformat plastic cu o reducere relativă de 20%, la $5,102 \cdot 10^{-6}$ cm la aliajul deformat plastic cu o reducere relativă de 80%. În același timp se produc creșteri de aproximativ 135% ale deformațiilor

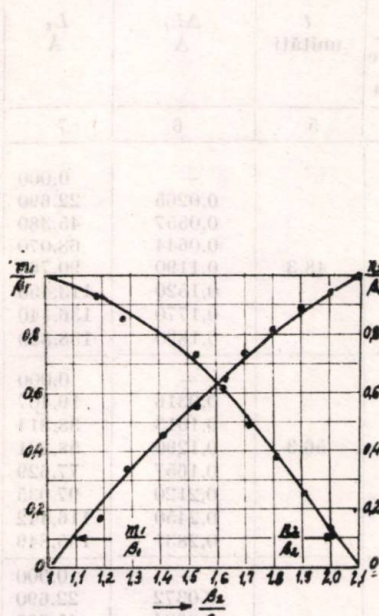


Fig. nr. 2. — Nomograma pentru separarea efectelor microdeformațiilor și dispersiei blocurilor la aliajul Cu—Al cu 10% Al.

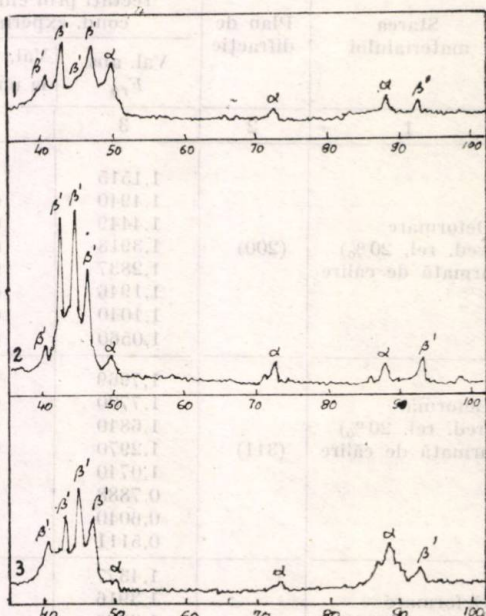


Fig. 3. — Profilul liniilor de difracție pentru aliajul deformat plastic și călit.

1. red. rel. 20 %; 2 — red. rel. 50 %; 3 — red. rel. 80 %.

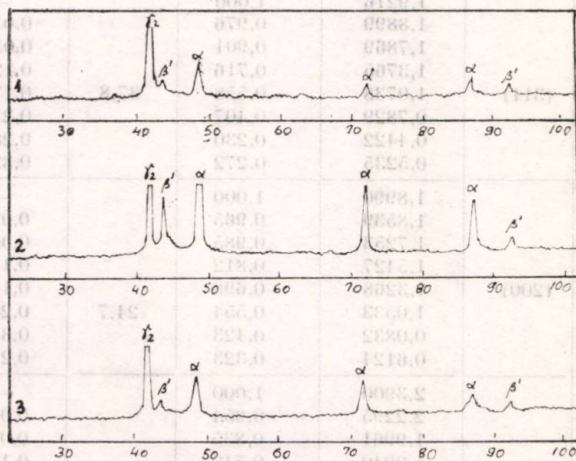


Fig. nr. 4. — Profilul liniilor de difracție pentru aliajul deformat plastic, călit și revenit 2h la 550°C.

1 — red. rel. 20 %; 2 — red. rel. 50 %; 3 — red. rel. 80 %.

Tabelul nr. 1
 Valorile parametrilor calculați prin metoda analizei armonice

Starea materialului	Plan de difracție	Coeficienți Fourier corecți prin elimin. cond. experim.		t unități	ΔL_t Å	L_t Å
		Val. abs. F_{rn}	Val. normate la unitat. F'_{rn}			
1	2	3	4	5	6	7
Deformare (red. rel. 20 %) urmată de călire	(200)	1,1515	1,000	48,3	—	0,000
		1,4940	0,986		0,0265	22,690
		1,4449	0,953		0,0557	45,380
		1,3918	0,918		0,0644	68,070
		1,2837	0,847		0,1190	90,760
		1,1946	0,788		0,1520	113,450
		1,1040	0,728		0,1770	136,140
		1,0560	0,697		0,1890	158,830
Deformare (red. rel. 20 %) urmată de călire	(311)	1,7969	1,000	56,3	—	0,000
		1,7700	0,975		0,0316	19,407
		1,6840	0,912		0,1013	38,814
		1,2970	0,721		0,1290	58,221
		1,0740	0,597		0,1657	77,629
		0,7888	0,438		0,2120	97,035
		0,6040	0,336		0,2450	116,442
		0,5111	0,284		0,2831	135,849
Deformare (red. rel. 50 %) urmată de călire	(200)	1,4377	1,000	32,2	—	0,000
		1,3916	0,968		0,0372	22,690
		1,3226	0,920		0,0684	45,380
		1,2148	0,845		0,1151	68,070
		1,0782	0,750		0,1653	90,760
		0,9902	0,690		0,1849	113,450
		0,8913	0,620		0,2148	136,140
		0,7903	0,550		0,2445	158,830
Deformare (red. rel. 50 %) urmată de călire	(311)	1,9216	1,000	37,8	—	0,000
		1,8899	0,976		0,0177	19,407
		1,7869	0,901		0,0574	38,814
		1,3765	0,716		0,1242	58,221
		1,0738	0,558		0,1702	77,628
		0,7829	0,407		0,2156	97,035
		0,4422	0,230		0,2832	116,442
		0,5235	0,272		0,3202	135,849
Deformare (red. rel. 80 %) urmată de călire	(200)	1,8990	1,000	24,7	—	0,000
		1,8539	0,965		0,0295	22,690
		1,7253	0,985		0,0573	45,380
		1,5427	0,812		0,1178	68,070
		1,3268	0,698		0,1779	90,760
		1,0533	0,554		0,2520	113,450
		0,0832	0,423		0,3174	136,140
		0,6124	0,323		0,2720	158,930
Deformare (red. rel. 80 %) urmată de călire	(311)	2,3900	1,000	23,7	—	0,000
		2,2295	0,954		0,0209	19,407
		1,9961	0,835		0,0950	38,814
		1,2940	0,542		0,1707	58,221
		0,7358	0,307		0,2480	77,628
		0,3372	0,141		0,3262	97,035
		0,2124	0,088		0,3625	116,442
		0,0734	0,030		0,3995	135,849

(Continuare tabel nr. 1)

1	2	3	4	5	6	7
Deformare red. rel. (20%) urmată de călire și revenire la 550°C	(200)	2,5683	1,000		—	0,000
		2,3427	0,912		0,1102	82,678
		1,8422	0,717	27,6	0,2076	165,357
		1,3943	0,513		0,2905	248,036
		1,0896	0,424		0,3465	330,714
		0,8295	0,323		0,3994	413,393
		0,6515	0,253		0,4375	496,072
		0,5773	0,224		0,4548	578,751
Deformare (red. rel. 20%) urmată de călire și revenire la 550°C	(311)	2,6856	1,000		—	0,000
		2,3523	0,879		0,0822	50,560
		1,6876	0,628		0,1610	101,120
		1,0332	0,384	45,8	0,2135	151,680
		0,7643	0,284		0,2676	202,240
		0,4802	0,178		0,3153	252,800
		0,3795	0,141		0,3342	303,360
		0,2136	0,079		0,3824	353,920
Deformare (red. rel. 50%) urmată de călire și revenire la 550°C	(200)	1,8442	1,000		—	0,000
		1,6930	0,918		0,0876	82,678
		1,4195	0,769		0,1562	165,357
		1,2080	0,665	24,8	0,2187	248,036
		1,0750	0,572		0,2625	330,714
		0,9289	0,480		0,2953	413,393
		0,7180	0,390		0,3382	496,072
		0,6847	0,370		0,3200	578,751
Deformare (red. rel. 50%) urmată de călire și revenire la 550°C	(311)	1,6874	1,000		—	0,000
		1,6237	0,962		0,0355	50,560
		1,5115	0,895		0,0633	101,120
		1,2646	0,749	40,5	0,1167	151,680
		1,1026	0,653		0,1426	202,240
		0,8803	0,521		0,1799	252,800
		0,7175	0,425		0,2079	303,360
		0,5744	0,340		0,2335	353,920
Deformare (red. rel. 80%) urmată de călire și revenire la 550°C	(200)	2,7618	1,000		—	0,000
		2,4948	0,905		0,0907	82,678
		1,9170	0,694		0,1975	165,357
		1,3828	0,500	19,8	0,3010	248,036
		1,1297	0,409		0,3385	330,714
		0,8066	0,313		0,3866	413,393
		0,6209	0,224		0,4395	496,072
		0,4743	0,171		0,4755	578,751
Deformare (red. rel. 80%) urmată de călire și revenire la 550°C	(311)	2,6657	1,000		—	0,000
		2,3465	0,880		0,0736	50,560
		1,8192	0,683		0,1404	101,120
		1,0894	0,408	33,4	0,2224	151,680
		0,6411	0,240		0,2832	202,240
		0,3572	0,134		0,3379	252,800
		0,2750	0,103		0,3575	303,460
		0,2063	0,077		0,3784	353,920

de ordinul doi și de aproximativ 430% pentru densitatea în dislocații (fig. nr. 6a).

Revenirea la 550°C conduce în toate cazurile la o creștere puternică a dimensiunilor blocurilor în mozaic. Deformațiile de ordinul doi, precum

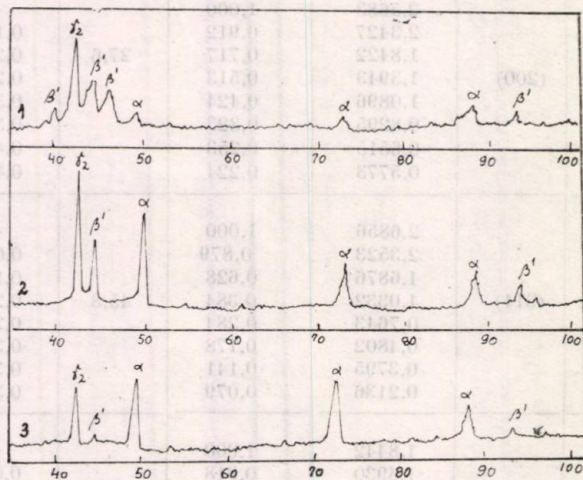


Fig. nr. 5. Profilul liniei de difracție pentru aliajul deformat plastic (red. rel. 50%) călit și revenit la diferite temperaturi.

1 — 350°C; 2 — 450°C; 3 — 550°C

și densitatea în dislocații, nu au o variație uniformă, acestea prezentând un minim corespunzător aliajului deformat plastic cu o reducere relativă de 50% (fig. nr. 6b).

Influența temperaturii de revenire asupra substructurii fazei α a fost studiată pe aliajul deformat plastic cu o reducere relativă de 50%,

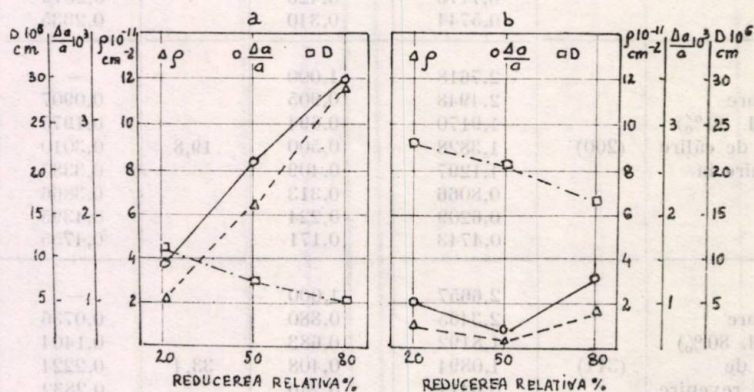


Fig. nr. 6. — Valorile elementelor substructurii fazei α în funcție de reducerea relativă.

a — după deformare plastică și călire

b — după deformare plastică, călire și revenire 2h la 550°C.

Tabelul nr. 2

Valorile parametrilor calculați prin metoda aproximației

Parametrii calculați	Starea materialului				
	Def. 50 % + călire	Def. 80 % + călire	Def. 50 % + călire + rev. 350°C	Def. 50 % + călire + rev. 450°C	Def. 50 % + călire + rev. 550°C
1	2	3	4	5	6
$B'(200)$	0,00905	0,01168	0,00584	0,00525	0,00481
$B'(311)$	0,01755	0,02190	0,01241	0,01124	0,01050
$\frac{\delta}{B'}(200)$	0,26490	0,20530	0,41060	0,45620	0,49770
$\frac{\delta}{B'}(311)$	0,28740	0,23030	0,40600	0,44800	0,48000
$\frac{B}{B'}(200)$	0,92000	0,95000	0,82000	0,78000	0,76000
$\frac{B}{B'}(311)$	0,90000	0,94000	0,82000	0,79000	0,77000
$B(200)$	0,00832	0,11090	0,00478	0,00409	0,00430
$B(311)$	0,01579	0,02058	0,01017	0,00887	0,00808
$\frac{b}{B}(200)$	0,30000	0,22530	0,52200	0,60890	0,58000
$\frac{b}{B}(311)$	0,31660	0,24800	0,49160	0,56300	0,61840
$\frac{\beta}{B}(200)$	0,78000	0,84000	0,59000	0,51000	0,52000
$\frac{\beta}{B}(311)$	0,76000	0,82000	0,51000	0,55000	0,51000
$\beta(200)$	0,00649	0,00930	0,00282	0,00268	0,00223
$\beta(311)$	0,01200	0,01680	0,00518	0,00488	0,00404
$\beta(200)$	1,84750	1,80640	1,83640	1,82202	1,80760
$\beta(311)$					
$m(200)$	0,34000	0,38000	0,34030	0,35030	0,36031
$\beta(200)$					
$n(311)$	0,84000	0,81010	0,84010	0,82010	0,82000
$\beta(311)$					
$m(200)$	0,00220	0,00250	0,00096	0,00093	0,00080
$n(311)$	0,01008	0,01360	0,00435	0,00401	0,00330

călit și revenit la trei temperaturi (350, 450 și 550°C). Se constată că odată cu creșterea temperaturii de revenire se obține o creștere a dimensiunii blocurilor în mozaic, însoțită de o scădere corespunzătoare a deformațiilor de ordinul doi și a densității în dislocații (fig. nr. 7).

Deși influența deformării plastice asupra elementelor de substructură a fazei α în probe deformate și călite este evidentă, totuși variația proprietăților pe ansamblul materialului nu poate fi explicată prin aceasta, dată fiind cantitatea foarte mică de fază α în acest probe.

Tabelul nr. 3

Elementele substructurii determinate prin metoda analizei armonice

Starea materialului	Plan difracție (hkl)	Diametrul blocurilor în mozaic		Microdeformațiile		Densitatea în dislocații $\rho \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$
		$D \cdot 10^6 \text{ cm}$		$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^3$		
		Calculată pe liniile alese	Val. medie	Calculate pe liniile alese	Val. medie	
Deformare 20 % + călire	(200) (311)	10,9595 10,9262	10,9430	1,388 1,562	1,475	2,0777
Deformare 50 % + călire	(200) (311)	7,4148 7,3359		2,325 2,857		
Deformare 80 % + călire	(200) (311)	5,6045 4,5995	5,1020	2,991 3,960	3,475	11,5322
Deformare 20 % + călire + rev. 550°C	(200) (311)	22,8193 23,1454	22,9823	1,117 1,005	1,061	1,0751
Deformare 50 % + călire + rev. 550°C	(220) (311)	20,5034 20,4755		0,704 0,699		
Deformare 80 % + călire + rev. 550°C	(200) (311)	16,3703 16,8868	20,4895 16,6285	0,701 1,242	0,701 1,287	0,4693 1,5818

În probele revenite faza α este în cantitate suficient de mare, pentru a putea influența în mod sensibil proprietățile mecanice. Astfel, maximumul prezentat de proprietățile de tenacitate și plasticitate după revenire la 550°C în cazul aliajului deformat plastic și cu o reducere relativă de 50% față de cele deformat cu 20 și respectiv 80%, poate fi explicat prin dimensiunile moderate ale blocurilor în mozaic ($20,4895 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) însoțite de valori relativ scăzute ale deformărilor de ordinul doi și ale densității în dislocații.

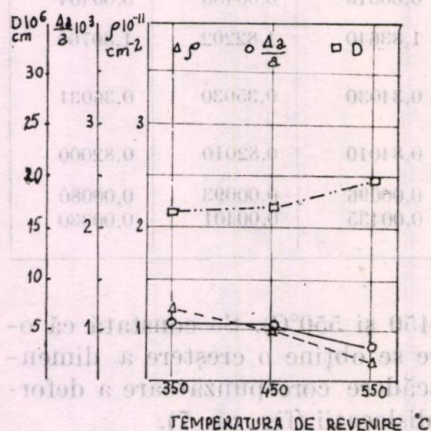


Fig. nr. 7 — Valorile elementelor substructurii fazei α în funcție de temperatura de revenire, pentru aliajul deformat plastic (red. rel. 50%) și călit.

Atingerea acestui stadiu poate fi explicată prin următorul mecanism: materialului deformat plastic 80% și călit îi corespunde un nivel energetic foarte înalt (microdeformații de ordinul a $3,475 \cdot 10^{-3}$, densități în dislocații de $11,5322 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ și blocuri în mozaic foarte mici de $5,102 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$), deci în timpul încălzirii viteza de relaxare a energiei va fi foarte mare, gradul de scădere al microdeformațiilor și al densității în dislocații

Elementele substructurii determinate prin metoda aproximației

Tabelul nr. 4

Starea materialului	$D \cdot 10^6$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^3$	$\rho \cdot 10^{11}$ cm ⁻²
Def. 50 % + călire	7,21701	2,59704	6,44090
Def. 80 % + călire	4,56331	3,50020	11,69871
Def. 50 % + călire + rev. 350°C	16,53890	1,12230	1,20220
Def. 50 % + călire + rev. 450°C	17,07241	1,03040	1,01321
Def. 50 % + călire + rev. 550°C	19,74803	0,85001	0,68990

în cazul încălzirii la 550°C fiind de 178 % și respectiv 600 %. Spre deosebire de aceasta, în cazul aliajului deformat cu o reducere relativă de numai 20 % cantitatea de energie înmagazinată în material este mult mai mică (dimensiunile blocurilor fiind de aproximativ 10^{-5} cm, microdeformațiile de $1,74 \cdot 10^{-3}$ iar densitatea în dislocații de $2,07 \cdot 10^{11}$ cm⁻²). Ca atare, viteza de relaxare a energiei va fi mult mai mică în condiții de încălzire, gradul de scădere al microdeformațiilor și al densității în dislocații fiind acum numai de 40 % și respectiv de 90 %.

În cazul aliajului deformat cu reducere relativă de 50 %, nivelul de energie înmagazinată la deformare și călire are o valoare medie, iar viteza de relaxare a energiei la încălzire exprimată prin gradul de scădere al microdeformațiilor și al densității în dislocații este comparabil cu cel realizat în cazul aliajului deformat 80 %.

Rezultă în final că prin încălzire la aceeași temperatură (550°C), corelând nivelele inițiale de energie ale materialelor cu vitezele de relaxare a energiei, se ajunge în cazul materialului deformat 50 %, la un ansamblu optim al elementelor substructurii fazei α , fapt confirmat de proprietățile mecanice ale acestui aliaj.

Studiul elementelor de substructură ale fazei α pentru aliajul deformat 50 %, călit și revenit la diferite temperaturi, aduce o serie de date importante referitoare la mecanismul procesului de revenire în acest aliaj. Astfel, se constată că prin încălzire la temperatura de 350°C se produce o creștere de aproximativ 150 % a dimensiunii blocurilor în mozaic, însoțită de o scădere de 200 % și 580 % a microdeformațiilor, respectiv a densității în dislocații. Acest lucru poate fi explicat prin migrarea dislocațiilor, anularea unora dintre ele ca efect al migrării și redistribuirea lor, pe seama relaxării energiei elastice de deformare a planelor cristaline.

În intervalul de temperaturi dintre 350 și 450°C acest proces continuă, dar cu o intensitate foarte scăzută (fig. nr. 7). Peste temperatura de 450°C, energia de activare a proceselor de difuzie a defectelor de rețea este suficient de mare pentru ca deplasarea dislocațiilor să se producă nu numai prin mecanisme de alunecare, ci și prin „cățărare”, ceea ce conduce la o creștere a vitezei de relaxare a energiei, ajungându-se în final la dimensiuni relativ mari ale domeniilor de dispersie coerentă (aproximativ 20 cm⁻⁶), valori scăzute ale deforimărilor de ordinul doi și ale densității în dislocații ($0,8 \cdot 10^{-3}$ și respectiv $0,5 \cdot 10^{11}$ cm⁻²).

Studiul variației elementelor de substructură în funcție de deformarea plastică și temperatura de revenire, aduce o contribuție în plus la

explicarea fenomenelor care au loc în cursul tratamentului termomecanic aplicat bronzurilor cu aluminiu, tratament care permite o îmbunătățire substanțială a caracteristicilor mecanice și pentru această categorie de materiale metalice.

Catedra de metalurgie fizică studiul metalelor și semiconductorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București

BIBLIOGRAFIE

1. Masaiti Hori, J. Japan Inst. Metals, 1968, 32, 10, p. 1003
2. Masaiti Hori, J. Japan Inst. Metals, 1969, 33, 7, p. 772
3. Masaiti Hori, J. Japan Inst. Metals, 1969, 33, 8, p. 878
4. Masaiti Hori, J. Japan Inst. Metals, 1969, 33, 9, p. 1067
5. Masaiti Hori, J. Japan Inst. Metals, 1970, 34, 6, p. 585
6. A. Morillo, P. Priester, J. Moison, J. Tigeot Rév. de métallurgie 1968, 65, 6, p. 427.
7. N. Geru, M. Ursache, D. Chircă — Metalurgia, 1970, 8, p. 484
8. N. Geru, M. Ursache, D. Chircă — Studii și cercetări de metalurgie, 16, 2, p. 169.
9. N. Geru — Cercetări metalurgice, 1975, 16, p. 365
10. N. Geru — Metalurgia, 1969, 2, p. 128.
11. S. S. Gorelik, L.H. Rastorguev, I. A. Skakov, Rentgenograficeshii i elektronograficeshii analiz metallov, G.N.T. IZDAT, Moscova, 1963.

Modifications des éléments de sous-structure de la phase α dans l'alliage Cu-Al avec 10 % Al lors du traitement thermomécanique de haute température

L'étude présente l'influence du traitement thermomécanique de haute température appliqué à l'alliage Cu-Al avec 10 % Al sur les éléments de sous-structure de la phase α (dimensions des blocs en mosaïque, densité des dislocations, déformations de deuxième ordre). La variation des éléments de sous-structure en fonction de la réduction relative appliquée et de la température de revenu explique l'ensemble des propriétés mécaniques obtenues pour cet alliage.

L'optimum des propriétés qui correspond à une réduction relative de 50 % est mise en évidence par des rapports favorables entre les différents éléments de sous-structure étudiés.

L'étude contribue à l'éclaircissement des phénomènes qui se déroulent lors du traitement thermomécanique appliqué aux bronzes d'aluminium, traitement qui permet une amélioration substantielle des caractéristiques mécaniques pour ces alliages aussi.

C.Z. : 669.14:669.046.56

CU PRIVIRE LA TRANSFERUL DE MASĂ LA CARBONITRURAREA ÎN ENDOGAZ CU ADAOSE DE AMONIAK *

EMIL FLORIAN

În condiții industriale reale, viteza proceselor de carburare și carbonitrurare gazoasă este controlată de viteza de reacție chimică la suprafața oțelului. Constantele termofizice ale amestecurilor de gaze utilizate au astfel de valori în comparație cu constantele vitezelor de reacție chimică încît nu influențează asupra macrocineticii procesului.

Considerarea factorilor termodinamici ai carbonitrurării în mediu gazos (1) arată numai posibilitatea producerii reacțiilor, fără să dea nici un fel de indicații asupra vitezei de desfășurare a proceselor, care se produce atît la suprafața produsului metalic, cît și în interiorul lui. Este cunoscut faptul că asupra macrocineticii unui proces de cementare influențează nu numai viteza de difuzie a elementului în metal, ci și viteza cu care se produce transferul de masă între faza gazoasă și suprafața metalului.

Există în literatură multe date contradictorii cu privire la influența debitului de gaz în cuptor asupra vitezei cu care se produce transferul de masă la interfața gaz-metal în timpul cementării cu carbon. Astfel unii autori (2 — 5) arată că la un potențial constant de carbon, viteza curentului de gaz influențează asupra rezultatelor carburării, în timp ce alții (6, 7) susțin contrariul, și anume că, în condiții industriale schimbul de masă este suficient de mare pentru a nu limita procesul. Mai mult decît atît, experiențele efectuate de aceștia din urmă (7) au arătat că viteza de circulație a atmosferei (endogaz) în cuptor (viteza de rotație a rotorului ventilatorului variind între 150 — 2500 rot/min.) nu a influențat asupra rezultatelor carburării.

În ceea ce privește carbonitrurarea în endogaz cu adaose de amoniac datele sînt la fel de contradictorii (8, 9) interpretarea rezultatelor experimentale fiind îngreunată de existența în atmosfera cuptorului a amoniacului care se descompune catalitic la suprafața produsului metalic.

În lucrarea de față, prin calcul și analiza rezultatelor experimentale se încearcă să se aducă o serie de clarificări acestei probleme.

După cum este cunoscut, fluxul de substanță ce difuzează la suprafața produsului metalic se poate exprima :

$$j = \beta^*(C_{\text{ech}} - C_o) \quad (1)$$

* Manuscris predat redacției la data de 2 iunie 1977

unde :

- β^* — constanta vitezei reacției macroscopice (globale);
 C_{ech}, C_o — concentrația de echilibru și inițială a elementului de cementare în atmosferă.

Adsorbția elementelor de interstiție de către o soluție solidă fiind o reacție de ordinul întâi, coeficientul β^* se poate exprima în funcție de constanta vitezei reacției chimice k și de coeficientul de transfer de masă β în felul următor (10) :

$$\frac{1}{\beta^*} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

Analiza acestei ecuații arată că în cazul $\beta \ll k$ viteza globală a proceselor de interacțiune gaz-metal este limitată de viteza de desfășurare a proceselor în gaz (difuzia exterioară) neexistând posibilitatea stabilirii echilibrului între mediul gazos și suprafața oțelului — domeniul de difuzie al desfășurării reacției; în cazul în care $\beta \gg k$ cinetica proceselor de interacțiune este influențată numai de viteza reacției chimice de la suprafața produsului metalic-domeniul cinetic de desfășurare a reacției — nefiind influențată de condițiile de difuzie în gaz.

Coeficientul de transfer de masă β se poate exprima cu ajutorul criteriului Nusselt :

$$\beta = \frac{N_u D_{am}}{d} \quad (3)$$

unde :

- D_{am} — coeficientul de difuzie în amestecul de gaze;
 d — dimensiunea caracteristică

Dependența criteriului Nusselt de criteriile Reynolds și Schmidt se poate prezenta astfel :

$$Nu = K Re^m Sc^n \quad (4)$$

unde :

- k, m, n — constante care depind de forma corpului și de gradul de turbulență al curentului de gaz.

Dacă se consideră ca dimensiune caracteristică lungimea de curgere l' care pentru cilindru va fi $l' = \frac{\pi}{2}d$, iar pentru placă $l' = 1$, se poate utiliza formula generalizată a lui Kricher pentru corpuri de diferite forme (11).

$$Nu_{l'} = 0,8 Re_1 \quad (5)$$

Având în vedere faptul că în majoritatea cazurilor $m = \frac{1}{2}$ și $n =$

$= \frac{1}{3}$ (10) considerînd și relația (5) se poate scrie :

$$Nu = 0,65 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (6)$$

Din formulele (3) și (6), în cazul în care se alege ca dimensiune caracteristică lungimea de curgere, se determină ecuația pentru calculul coeficientului de transfer de masă :

$$\beta = 0,65 \frac{D}{l'} Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (7)$$

sau

$$\beta = 0,65 \frac{D_{am}^{2/3}}{\nu_{am}^{1/6}} \sqrt{\frac{\omega}{l'}} \quad (8)$$

unde :

ν_{am} — coeficientul cinematic de viscozitate al amestecului gazos ;

ω — viteza de curgere a curentului de gaz în cuptor.

În continuare, formulele de calcul utilizate pentru calculul coeficientului cinematic de viscozitate au fost următoarele :

$$\nu_{am} = \frac{100}{\frac{V_1}{\nu_{1t}} + \frac{V_2}{\nu_{2t}} + \dots + \frac{V_n}{\nu_{nt}}} \quad (9)$$

unde :

V_i — concentrațiile volumetrice ai componentului i ;

ν_{it} — coeficientul cinematic de viscozitate la temperatura t a componentului i ;

$$\nu_{it} = \frac{\mu_{it}}{\rho_{it}} \quad (10)$$

$$\rho_{it} = \rho_{i0} \frac{273}{t + 273} \quad (11)$$

$$\mu_{it} = \mu_{i0} \frac{\left(1 + \frac{C}{273}\right) \sqrt{\frac{t + 273}{273}}}{1 + \frac{C}{t + 273}} \quad (12)$$

unde :

μ_{it} — coeficientul dinamic de viscozitate al componentului i la temperatura t ,

ρ_{it} — densitatea componentului i la temperatura t ;

μ_{i0}, ρ_{i0} — același caracteristici la 0°C ;

C — coeficient de depinde de proprietățile gazului

Valorile lui d_{i0}, ρ_{i0}, C au fost luate din lucrarea (12). Din lipsa datelor privind valorile coeficientului de autodifuzie în amestecuri gazoase complexe, au fost utilizate în calcul datele pentru amestecuri binare $\text{H}_2 - \text{N}_2$, $\text{CO} - \text{CO}_2$, $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. În aceste amestecuri binare, la 1100°K valorile lui D_{am} variază între $4 - 7 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (3). Considerînd valoarea minimă $D_{am} = 4 \text{ cm}^2/\text{sec}$ la 1100°K și o energie de activare a proceselor de difuzie de 18.800 cal/mol (14) se pot calcula valorile coeficientului D_{am} la temperatura t ,

Calculule au fost efectuate pentru 870°C în cazul unei atmosfere cu compoziția inițială endogaz + 5% NH_3 și 560°C în cazul unei atmosfere 50% endogaz + 50% NH_3 , obținându-se următoarele valori:

$$\beta_{870} = 1,424 \sqrt{\frac{\omega}{1'}} \quad (13)$$

$$\beta_{560} = 0,300 \sqrt{\frac{\omega}{1'}} \quad (14)$$

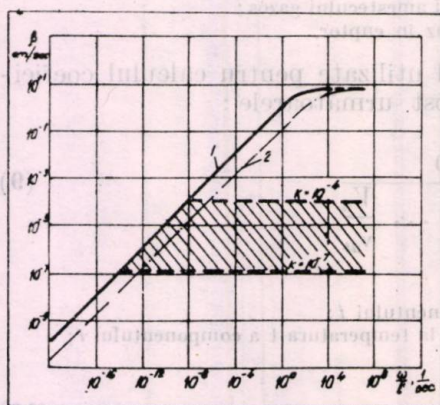


Fig. 1. Dependenta coeficientului de transfer de masă de debitul de gaz și caracteristica dimensională a încărcăturii la carbonitrurarea gazoasă.

1. $t = 870^\circ\text{C}$ — compoziția inițială a atmosferei endogaz + 5% NH_3 .
2. $t = 560^\circ\text{C}$ — compoziția inițială a atmosferei 50% endogaz + 50% NH_3 .

măsurarea parametrilor fazei gazoase % H_2O (% CO_2), % NH_3 (1). Rezultatele teoretice și experimentale obținute în (1) precum și calculele efectuate în prezenta lucrare deasemeni indică faptul că o serie de factori ca debitul de atmosferă în cuptor, tipul și gradul de etanșeitate al cuptorului, materialul muflei pot influența asupra potențialelor termodinamice ale carbonitrurării (2 — 5, 8, 9). Faptul însă că mărimile controlate ale conținutului de vapori de apă (CO_2) și amoniac nedisociat corespund conținuturilor de echilibru ale carbonului și azotului este o consecință a independenței condițiilor, în care are loc transferul de masă de difuzia în faza gazoasă. Rezultă din cele prezentate mai sus că variația potențialelor termodinamice în condiții experimentale pot conduce, ceea ce de altfel s-a și întâmplat (2 — 5, 8, 9) la concluzii greșite în ceea ce privește influența debitului de gaz, asupra coeficientului global de transfer de masă. În legătură cu aceasta, o importanță deosebită o capătă studiul vitezelor de reacție ale mediului gazos cu suprafața oțelurilor.

În fig. 1 sint prezentate valorile calculate ale coeficientului de transfer de masă β în funcție de raportul $\frac{\omega}{1'}$. Se observă în mod clar că

în condiții reale (de debite și dimensiuni ale produselor metalice), la carbonitrurarea gazoasă atât de temperatură înaltă cit și de temperatură joasă este îndeplinită inegalitatea: $K \ll \beta$ ($K = 10^{-7} - 10^{-4}$ cm/sec (6, 7, 15)), cu alte cuvinte transferul de masă în condițiile unui potențial termodinamic constant, este controlat numai de viteza reacției chimice de adsorbție la suprafața produsului metalic, nedepinzind de condițiile de difuzie în faza gazoasă.

De altfel, numai în aceste condiții se pot determina cu precizie potențialele termodinamice de carbon și azot (C_{cech} și C_{Nech} din formula (1)) prin

Concluzii

1 În condițiile industriale reale, viteza proceselor de carburare și carbonitrurare în atmosfere obținute prin arderea parțială a gazului natural este controlată de viteza de reacție chimică la suprafața oțelului. Constantele termofizice ale amestecurilor de gaze utilizate (D_{am} , μ_{am} , γ_{am} etc.) au astfel de valori în comparație cu constantele vitezelor de reacție chimică la suprafața gaz—metal, încât autodifuzia în gaz nu influențează asupra macrocineticii procesului.

2 Debitul de gaz utilizat trebuie să asigure suprapresiunea necesară, deci să compenseze pierderile prin neetanșeitățile cuptorului. Utilizarea construcțiilor ermetice, cu o aerodinamică corespunzătoare care să asigure o curgere laminară a atmosferei, permite micșorarea debitelor de gaze, precum și a puterii și vitezelor de rotație a ventilatoarelor.

*Catedra de metalurgie fizică, studiul metalelor și semiconductorilor
Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București*

BIBLIOGRAFIE

1. Florian, E., — Construcția de mașini, 1977, 29, nr. 5, pag. 226—230.
2. Rauzin, B. I., Mihailov, L. A., Len TCM, 1971, nr. 11, pag. 33 — 37.
3. Estrin, B. M. Proizvodstvo i primeneniye kontrolnuemykh atmosfer pri obrabotke stali, Metallurgiya, Moscova, 1973.
4. Brimzeli, Iu. M., Polimkin, K. D., Kontrolnuemye atmosfery Metallurgiya, Moscova, 1971.
5. Kalinin, A. G., Primeneniye kontrolnuemykh atmosfer pri termicheskoy obrabotke TNITI Mașinostroenie, Moscova, 1961.
6. Collin, R., Brachaczek, M., Thulin, D., Journal of the Iron and Steel Institute, 1969, 207, nr. 8, p. 1122 — 1128.
7. Collin, R., Gunnarson, S., Thulin, D., Journal of the Iron and Steel Institute, 1972, 210, nr. 10, p. 777 — 784.
8. Prjenosil, B., Nitrofementația, Mașinostroenie, Leningrad, 1969.
9. Bello, J. M., Fernandez, B. J., Medina, F., Técnica metalurgica, 1974, 29, nr. 203, p. 73 — 80.
10. Frank-Kamenetskii D. A., Diffuzia i teploperedacia v himicheskoy kinetike, Nauka, Moscova, 1967.
11. Kricher, O., Nauchnye osnovy tekhniki suški, Inostronnaya literatura, Moscova, 1961.
12. Vargaftik, N. B., Spravochnik po termodinamicheskim svoystvam gazov i jidkostei, Nauka, Moscova, 1972.
13. Nazarov I., S., Osnovy teorii promyshlennih pecei, Metallurgizdat, Moscova, 1961.
14. Gunnarson, S., Collin, B., Thulin, D., — Harterei — Techn. Mitteilungen, 1970, 25, n. 1.
15. Bohnekamp K. Archiv Eisenhüt 1967, 38, nr. 3, 229 — 232.

On the Mass Transfer at the Nitrogenation of Steel by Endo-Gas-Ammoniac Mixture

In the industrial conditions, the rate of the gaseous carburisation and carbo-nitrogenation process is controlled by the chemical reaction rate at the steel surface. The thermophysical constants of the utilised gas mixtures have such values comparatively to the chemical reaction constant, that they do not influence the process kinetics.

Conclusions

1. In the industrial process, the rate of the mass transfer is controlled by the chemical reaction rate at the steel surface. The physical constants of the steel surface have such values comparatively to the chemical reaction constant, that they do not influence the process kinetics.

2. The rate of the mass transfer is controlled by the chemical reaction rate at the steel surface. The physical constants of the steel surface have such values comparatively to the chemical reaction constant, that they do not influence the process kinetics.

Center for Metallurgical Research, Institute of Metallurgy, Bucharest
Institute of Metallurgy, Bucharest

BIBLIOGRAPHY

1. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 5, pag. 226-230.
2. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
3. E. A. R. M. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
4. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
5. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
6. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
7. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
8. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
9. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
10. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
11. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
12. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
13. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
14. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.
15. P. P. P. - *Construcția de masă*, 1977, 29, nr. 11, pag. 32-37.

On the Mass Transfer in the Industrial Process of Steel by Endo-Gas Atmosphere

Mizuno

In the industrial process, the rate of the mass transfer is controlled by the chemical reaction rate at the steel surface. The physical constants of the steel surface have such values comparatively to the chemical reaction constant, that they do not influence the process kinetics.

MATEMATICA

- R. F. *Constantin*, Măsuri invariante pentru familii de varietăți în spațiul M_2 . Nr. 1 pag. 3—8
- Tatiana *Stănășilă*, Nivelele extremale ale unor zgomote aleatoare. Nr. 1, pag. 9—12
- Gh. Th. *Gheorghiu*, Fonctions holomorphes nonholonomes. Nr. 2 pag. 3—8
- M. *Blumenfeld*, Numerical Method Based on Bordering Functions. Nr. 3 pag. 3—10
- V. *Mihăilescu*, Asupra extinderii conexiunii afine la spațiul proiectiv cuaternionic. Nr. 3 pag. 11—16
- M. *Blumenfeld*, R. *Folea*, An Interpolation Method Based on Two Bordering Functions. Nr. 4 pag. 3—8

FIZICA

- Cornelia *Moșoc*, Epitaxial Growth and Applications. Nr. 2 pag. 9—16
- E. *Sofron*, Cornelia *Moșoc*, Maria *Honciuc*, Iuliana *Cuculescu*, I. *Baciu*, Studiul unor proprietăți la interfața semiconductor-cristal lichid. Nr. 3 pag. 17—24
- Cornelia *Moșoc*, Iuliana *Cuculescu*, Maria *Honciuc*, O. *Savin*, Dispozitive cu cristale lichide colesterice cu comportare optică bistabilă în cimpul electric și aplicații. Nr. 4 pag. 9—16

CHIMIE

- Rodica *Vilcu*, Rodica *Lazăr*, Florica *Irinei*, Zoița *Costea*, Thermodynamic Characterization of Phase Diagrams of Some Mixtures of Compounds in the Class of Isoxasolinés, Nr. 1 pag. 13—22
- Vasilica *Croitoru*, I. *Ionescu*, Utilizarea 3-hidroxi-2-metil 1, naftochinonei ca indicator acidobazic de culoare. Nr. 1 pag. 23—28
- Gr. *Popa*, Luminița *Vlădescu*, Metode rapide de separare a calciului și zincului cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni. Nr. 1 pag. 29—32
- Elena *Jercan*, Determination of Phosphorus and Calcium in Phosphates. Nr. 1 pag. 33—38
- Vasilica *Croitoru*, Florica *Pirlog*, Spectrophotometric Determination of Arsenic (V) by Use of Haematoxylin. Nr. 2 pag. 17—20
- Elena *Jercan*, Comparativ Study of Some Elements of the Rare Earts in thin Layer Chromatography. Nr. 2 pag. 21—24
- Elena *Constantinescu*, V. *Brințoi*, Oxidarea anodică a izopropanolului. Nr. 2 pag. 25—30
- Rodica *Vilcu*, St. *Perișanu*, Criterii de clasificare sistematică a calorimetrelor Nr. 3 pag. 25—28
- Elena *Jercan*, M. *Novac*, Separarea și dozarea microelementelor conținute în premixuri. Nr. 3 pag. 29—32
- Rodica *Vilcu*, Zoia *Cenușe*, Zoia *Mocovan*, Interpretarea coeficienților de activitate la diluție infinită în sisteme binare de neelectroliți pe baza unor modele ale stării lichide. Nr. 4 pag. 17—26
- Mihaela *Hillebrand*, Em. V. *Sahini*, Elena *Volanschi*, Electronic Structure of the Chlore-benzenes in Connection with Their Biological Activity Nr. 4 pag. 27—32
- Cristina *Mandravel*, Lucia *Nesfântu*, Studiul unor complecși de tip $n-\sigma$ prin spectrofotometrie UV(I). Nr. 4 pag. 33—40
- Constanța *Gheorghiu*, Florica *Zălaru*, Ghișela *Martineck*, Hexacloroplatinăți de oniu. Nr. 4 pag. 41—46

INGINERIE CHIMICĂ

- I. Teoreanu, Marcela Muntean, Maria Bucur*, Formarea și stabilitatea $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ și a $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$. Nr. 1 pag. 39—42
- Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, V. Părăușanu*, Analiza prin spectrofotometrie în I. R. a produșilor ce rezultă în procesul de oxidare a izopropilbenzenului. Nr. 1 pag. 43—48
- Lya Blum Lazăr, Gh. Stan*, Obținerea straturilor de oxid direct colorate prin oxidarea anodică a aliajelor de aluminiu. Nr. 1 pag. 49—54
- Th. Bădescu, L. Papahagi, C. Debreczi-Popescu*, Antielectrizarea superficială a hirtiei. Nr. 1 pag. 55—62
- L. Floru, Fl. Urseanu, C. Tărăbășanu-Mihăilă, Maria Dină*, Contribuții la obținerea 5-nitro-2-aminoanisonului. Nr. 1 pag. 63—68
- I. Constantinescu, Cristina Hajdu, Irina Constantinescu*, Procedeu de tratare a apelor reziduale provenite de la instalațiile de flotație a minereurilor. Nr. 1 pag. 69—74
- Gh. C. Constantinescu*, Über die technische Humifizierung von Enjahrpflanzen. Nr. 1 pag. 75—80
- Margareta Tomescu*, Differential and Integral Rate Equation in Multicomponent Polymerization. Nr. 1 pag. 81—86
- Carmen Ambruș, Nely Demian*, Le dosage du Pd(II) en utilisant des amines au noyau pyridinique. Nr. 1 pag. 87—88
- I. Teoreanu, Annemarie Puri, Maria Georgescu*, Änderungen in den Eigenschaften der Portlandzementklinker bei TiO_2 Mikrozusätzen. Nr. 2 pag. 31—40
- Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Ligia Stoica, Rodica Cătuneanu, I. C. Sirbu, L. Precup, A. Mihăescu*, Metodă de purificare și de control al purității solvenților de uz electronic. I. Nr. 2 pag. 41—46
- Lya Blum*, Asupra mecanismului de combatere a coroziunii metalelor și aliajelor prin acoperiri metalice. Nr. 2 pag. 47—52
- Th. Bădescu*, Contribuții la studiul efectului deformațiilor rețelelor cristaline ale amestecurilor izomorfe asupra nuanței galbenului de crem. Nr. 2 pag. 53—60
- Margareta Tomescu, K. Puzsai*, Program de calcul pentru copolimerizarea azeotropă. Nr. 2 pag. 61—64
- Maria Brezeanu, Melania Gufu*, Combinații complexe polinucleare ale nichelului și zincului, conținând hidrazină ca ligant. Nr. 2 pag. 65—70
- Eva Butuceanu*, Combinații complexe ale naftilaminelor cu sulfați ai unor metale bivalente de tranziție. Nr. 2 pag. 71—76
- Fl. Urseanu, Cristina Dragomir, Veronica Zdrengu*, Noi sinteze de coloranți pentru fibre sintetice. Nr. 2 pag. 77—84
- Cornelia Bejan, Ligia Stoica, Ileana Niculescu, Rodica Cătuneanu, C. Oniciu, N. Cătănescu, G. Cotoian*, Controlul purității solvenților de uz electronic privind prezența urmelor de Cl prin metode spectrofotometrice II. Nr. 3 pag. 33—36
- Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, D. Geană, Olga Iulian*, Rezistența la coroziune în apa de mare a oțelurilor W2A și W4A. Nr. 3 pag. 39—46
- Aurelia Dinescu, Viorica Cimpu, Th. Bădescu, Ileana Săveanu*, Studiul comparativ al proprietăților unor silico-aluminați brute și îmbunătățiți prin industria ceramică. Nr. 3 pag. 47—54
- L. Floru, C. Tărăbășanu-Mihăilă, Fl. Urseanu*, 1-amino-2-fenoxi-4-hidro-xiantrachinonă, colorant de dispersie pentru fibre poliesterice. Nr. 3 pag. 55—60
- Margareta Tomescu, D. Oancea, Ioana Demetrescu*, Reacții de formare a complexilor N-vinil carbazolului. Nr. 3 pag. 61—64

Sanda Fălu, Marieta Brezeanu, Melania Guful, Descompunerea termică a unor combinații complexe binucleare ale $ZnCl$ și $NiCl$ cu hidrazină. Nr. 3 pag. 65–68.

Cormen Ambruș, Nely Demian, Studii spectrofotometrice ale unor complecși ai $Pd(II)$ cu derivați monosubstituiți ai tioureei. Nr. 3 pag. 69–72

I. Teoreanu, I. Onea, Cecilia Hriscu, Liana Bucea, Ruxandra Bănescu, Irina Stamate, Corrélations entre les modifications structurales-morphologiques des clinkers de ciment Portland minéralisés et leurs résistances mécaniques Nr. 4 pag. 47–54

Aurelia Dinescu, Iulia Strugaru, Ana Maria Lupu, Gr. Teodorescu, Studiul efectelor termice și al solubilității în soluții etanolice ale unor complecși metalpiridinici. Nr. 4 pag. 55–64

Fl. Urseanu, L. Floru, C. Tărăbășanu — Mihăilă, D. Enescu, Sinteza 4-n-acetil-2-4-toluilendiaminei și a unor coloranți azoici de dispersie derivați. Nr. 4 pag. 65–70

METALURGIE

Fl. Oprea, Rodica Roman, Cercetări privind reducerea pierderilor de cupru în procesul de topire în cuptorul cu vatră. Nr. 1 pag. 89–96

N. Geru, T. Dulămiță, D. Chircă, M. Marin, M. Ursache, Georgeta Golaș, Lucia Cincă, D. Bojin, Maria Bolgiu, Cercetări privind neomogenitățile chimice și structurale ce apar în pieșele forjate de secțiune mare, din oțeluri ferito-perlitice de tip crom-molibden-nichel. Nr. 1 pag. 97–106

P. Moldovan, Determinarea experimentală a proprietăților termodinamice a aliajelor lichide Pb—Bi. Nr. 1 pag. 107–112

Suzana Gâdea, Maria Petrescu, D. Băjin, Studiul microstructural și microanalitic al structurilor formate la difuzia zirconului în cupru. Nr. 2 pag. 85–92

Fl. Oprea, Considerații privind interacțiunea din sistemul Pb—S—O. Nr. 2 pag. 93–96

E. Florian, Cercetări privind mecanismul și cinetica descompunerii izoterme a austenitei fontelor perlitice aliate cu crom și molibden în intervalul bainitic. Nr. 2 pag. 97–102

Simona Zamfir, Contribuții privind mecanismul și cinetica transformării martensitice într-un oțel austenic. Nr. 2 pag. 103–110

Fl. Oprea, Rodica Roman, Considerații privind mecanismul oxidării sulfurii de cupru solide. Nr. 3 pag. 73–78

Maria Petrescu, Contribuții la stabilirea fazelor intermediare din diagrama de echilibru Cu—Zr. Nr. 3 pag. 79–90

V. Brabie, Some Considerations on the Interaction of the Air Bubbles with Molten Steels. Part I. Nr. 3 pag. 91–104

C. Dumitrescu, Cercetări privind influența zirconului asupra structurii aliajelor Al—Fe în stare turnată. Nr. 3 pag. 105–112

Maria M. Rădulescu, Hildegard Nicula, Alexandra Dobre, I. Sirbu, Stabilirea regimului optim de călire pentru un oțel rapid cu molibden. Nr. 4 pag. 71–82

V. Brabie, Some Considerations on the Interaction of the Air Bubbles with Molten Steel Part.. II. Nr. 4 pag. 83–90

Lucia Cincă, Variația elementelor de substructură ale fazei din aliajul Cu—Al cu 10% Al prin tratament termomecanic de temperatură înaltă. Nr. 4 pag. 91–100

E. Florian, Cu privire la transferul de masă la carbonitrurarea în endogaz cu adaoase de amoniac. Nr. 4 pag. 101–106

INDEX ALFABETIC PE AUTORI

- Ambruș Carmen, 1, p. 87-88; 3, p. 69-72
 Baci, L. 3, p. 17-24
 Bădescu Th. 1, p. 55-62; 2, p. 53-60; 3, p. 47-54
 Bănescu Ruxandra 4, p. 47-54
 Bejan Cornelia, 2, p. 41-46; 3, p. 33-36
 Blum Lazăr Lya, 1, p. 49-54; 2, p. 47-52
 Blumenfeld M. 3, p. 3-10; 4, p. 3-8
 Bojin D. 1, p. 97-106; 2, p. 85-92
 Bolgiu Maria, 1, p. 97-106
 Brabie V. 3, p. 91-104; 4, p. 83-90
 Brezeanu Maria, 2, p. 65-70; 3, p. 65-68
 Brinzo V. 2, p. 25-30
 Bucea Liana, 4, p. 47-54
 Bucur Maria, 1, p. 39-42
 Butuceanu Eva, 2, p. 71-76
 Cătănescu N. 3, p. 33-36
 Cătuneanu Rodica, 2, p. 41-46; 3, p. 33-36
 Cenuse Zoia, 4, p. 17-26
 Cîmpu Viorica, 3, p. 47-54
 Cincă Lucia, 1, p. 97-106; 4, p. 91-100
 Chircă D. 1, p. 97-106
 Constantin R. F. 1, p. 3-7
 Constantinescu Elena, 2, p. 25-30
 Constantinescu Gh. C. 1, p. 75-80
 Constantinescu I. 4, p. 69-74
 Constantinescu Irina, 1, p. 69-74
 Costea Zoia, 1, p. 13-22
 Cotolan G. 3, p. 33-36
 Croitoru Vasilica, 1, p. 23-28; 2, p. 17-20
 Cuculescu Iuliana, 3, p. 17-24; 4, p. 9-16
 Debreczi Popescu C. 1, p. 55-62
 Demetrescu Ioana, 3, p. 61-64
 Demian Neli, 1, p. 87-88; 3, p. 69-72
 Dină Maria, 1, p. 63-68
 Dinescu Aurelia, 3, p. 47-54; 4, p. 55-64
 Dobre Alexandra, 4, p. 71-82
 Dragomir Cristina, 2, p. 77-84
 Dulămiță T. 1, p. 97-106
 Dumitrescu C. 3, p. 105-112
 Enescu D. 4, p. 65-70
 Fătu Sanda, 3, p. 65-68
 Florian E. 2, p. 97-102; 4, p. 101-106
 Floru L. 1, p. 63-68; 3, p. 55-60; 4, p. 65-70
 Folea R. 4, p. 3-8
 Gădea Suzana, 2, p. 85-92
 Geană D. 3, p. 39-46
 Georgescu Maria, 2, p. 31-40
 Geru N. 1, p. 97-106
 Gheorghiu Constanta, 4, p. 41-46
 Gheorghiu Gh. Th. 2, p. 3-8
 Golaș Georgeta, 1, p. 97-106
 Guțul Melania, 2, p. 65-70; 3, p. 65-68
 Hajdu Cristina, 1, p. 69-74
 Hillebrand Mihaela, 4, p. 27-32
 Honciuc Maria, 3, p. 17-24; p. 9-16
 Hrisu Cecilia, 4, p. 47-54
 Ionescu I. 1, p. 23-28
 Irinei Florica, 1, p. 13-22
 Iulian Olga, 3, p. 39-46

- Jercan Elena. 1, p. 33-38; 2, p. 21-24; 3, p. 29-32
 Landauer Ortansa. 1, p. 43-48; 3, p. 39-46
 Lazăr Rodica. 1, p. 13-22
 Lupu Ana Maria. 4, p. 55-64
 Mandravel Cristina. 4, p. 33-40
 Marin M. 1, p. 97-106
 Martineck Ghizela. 4, p. 41-46
 Mateescu Cornelia. 1, p. 43-48
 Mihăescu A. 2, p. 41-46
 Mihăilescu V. 3, p. 11-16
 Mocovan Zoia. 4, p. 17-26
 Moldovan P. 1, p. 107-112
 Moțoc Cornelia. 2, p. 9-16; 3, p. 17-24; 4, p. 9-16
 Muntean Marcela. 1, p. 39-42
 Nesfântu Lucia. 4, p. 33-40
 Nicula Hildegard. 4, p. 71-82
 Niclescu Ileana. 2, p. 41-46; 3, p. 33-36
 Novac M. 3, p. 29-32
 Oancea D. 3, p. 61-64
 Onea I. 4, p. 41-54
 Oniciu C. 3, p. 33-36
 Oprea Fl. 1, p. 89-96; 2, p. 93-96; 3, p. 73-78
 Papahagi L. 1, p. 55-62
 Părăușanu, V. 1, p. 43-48
 Perişanu St. 3, p. 25-28
 Petrescu Maria. 2, p. 85-92; 3, p. 79-90
 Pirlog Florica. 2, p. 17-20
 Popa Gr. 1, p. 29-32
 Precup L. 2, p. 41-46
 Puri Anne Marie. 2, p. 31-40
 Püszlai K. 2, p. 61-64
 Rădulescu Maria. 4, p. 71-82
 Roman Rodica. 1, p. 89-96; 3, p. 73-78
 Sahini Em. 4, p. 27-32
 Savin O. 4, p. 9-16
 Săveanu Ileana. 3, p. 47-54
 Sirbu I. 4, p. 71-82
 Sirbu I. C. 2, p. 41-46
 Șofron E. 3, p. 17-24
 Stamate Irina. 4, p. 47-54
 Stan Gh. 1, p. 49-54
 Stănășilă Tatiana. 1, p. 9-12
 Stoica Ligia. 2, p. 41-46; 3, p. 33-36
 Strugaru Irina. 4, p. 55-64
 Tărăbășanu Mihăilă C. 1, p. 63-68; 3, p. 55-60; 4, p. 65-70
 Teodorescu Gr. 4, p. 55-64
 Teoreanu I. 1, p. 39-42; 2, p. 31-40; 4, p. 47-54
 Tomescu Margareta. 1, p. 81-86; 2, p. 61-64; 3, p. 61-64
 Ursache M. 1, p. 97-106
 Urseanu Fl. 1, p. 63-68; 2, p. 77-86; 3, p. 55-60; 4, p. 65-70
 Vilcu Rodica. 1, p. 13-22; 3, p. 25-28; 4, p. 17-26
 Vlădescu Luminița. 1, p. 29-32
 Volanschi Elena. 4, p. 27-32
 Zamfir Simona. 2, p. 103-110
 Zălaru Florica. 4, p. 41-46
 Zdrengu Veronica. 2, p. 77-84

TEZELE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1977

- I. Ana*, Studiul asupra coroziunii fluidelor de foraj la temperaturi și presiuni ridicate. (21 I.)
Se I Hoa, Sinteza detergenților pe bază de alchilonoizi (21 I.)
Rodica Repanovici, Interacțiunea albastrului de toliudină cu unii acizi nucleici celulari și virali (9 II.)
V. Florian, Contribuții la studiul dizolvării anodice dirijate a unor metale și aliaje (25 II)
St. Perişanu, Efecte termice ale unor reacții desfășurate în stare gazoasă (14 III)
Luminița Vlădescu, Influența agentului de complexare și a solvenților organici în separarea unor elemente pe rășini schimbătoare de ioni (18 III)
Al. Polizu, Contribuții asupra absorbției din sol, translocației și degradabilității insecticidelor organoclasurate în plantă (24 III)
Manuel Calvo Fonseca, Studiul asupra posibilităților de valorificare a bauxitelor din Costa-Rica. (6 IV)
N. Arsenescu, Studii în clasa sărurilor de ariltiazationiu (13 IV)
I. C. Dumitrescu, Hidrodinamica stratului străpuns (23 IV)
Simona Zamfir, Contribuții la studiul tratamentelor termomecanice aplicate oțelurilor austenitice (25 IV)
S. Staicu, Compuși organici cu cicluri mici de activitate biologică potențială (11 V)
Liliana Ciurea, Contribuții la studiul structurii moleculare a radicalilor anioni organici (16 V)
I. Iliuță, Tenside cationice pentru organofilizarea argilelor (10 VI)
I. Tincu, Studiul stabilității termice a unor substanțe anorganice utilizate în industria îngrășămintelor minerale (23 VI)
M. Pop, Transpoziții în sisteme policiclice cu inel ciclobutanic (27 VI)
Ariana Antoniu, Contribuții ale nichelului cu diferiți liganzi (14 VII)
Allah Wadhayo Baloch, Noi compuși cu acțiune analgezică (21 VII)
Maria Elena Ganea, Hidroxiprolina în metabolismul colagenului (21 VII)
V. Grosu, Corelarea parametrilor constructivi cu indicii de calitate ai laminatelor plate la mașinile de îndreptat (29 IX)
Marioara Ciureanu, Contribuții la studiul structurii complexelor moleculari prin transfer de electroni (5 X)
S. Jipa, Contribuții la studiul dozimetriei termoluminescente (31 X)
S. Popescu, Metode polarografice de determinare a stupefiantelor (18 XI)
Eva Butuceanu, Studiul comportării aminelor aromatice la complexarea cu unii ioni bivalenți ai metalelor de tranziție, aplicații analitice (1 XII)
Victoria Filerău, Contribuții asupra posibilităților de reducere a austenitei reziduale în oțelul cu 1,5% crom (15 XII)
S. Apostolache, Contribuții asupra studiului coroziunii oțelurilor inoxidabile austenitice de tip 18/8 Cr-Ni în absență și în prezență de inhibitori. (16 XII)



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-METALLURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“, и Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут публиковаться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the folwing address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens periodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnamants est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMANIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

1978 APR 7

Lei 20